# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON

**ERICH v. HOLST**

HERAUSGEGEBEN VON

**ERNST LAMLA**



BEIRAT:

J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · A. BUTENANDT · C. W. CORRENS
H. J. DEUTICKE · R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN
H. MARTIUS · R. W. POHL · G.-M. SCHWAB · R. THAUER · W. WEIDEL



ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

**48. JAHRGANG** **HEFT 16** (ZWEITES AUGUSTHEFT) **1961**


## INHALT


Seite

### AUFSÄTZE

Höhere Energieumwandlung. Von E. JUSTI . . . . . 537

### KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

*Physik*

Ein einfacher und schneller Weg zum Ultrahochvakuum. Von F. KIRCHNER . . . . . 548

Zum Verhalten von Supraleitern im Kontakt mit Normalleitern. Von P. HILSCH und R. HILSCH . . . . . 549

*Kristallographie und Mineralogie*

Verzerrte Koordinationspolyeder in heteropolaren Kristallstrukturen und die elektrostatische Valenzregel von Pauling. Von W. H. BAUR . . . . . 549

Benstonit, $Ca_7Ba_6(CO_3)_{13}$, ein neues Mineral. Von F. LIPPMANN . . . . . 550

*Chemie*

Änderung der katalytischen Aktivität des Silbers für den $H_2O_2$-Zerfall durch Erhitzen im Vakuum. Von G. BLIZNAKOV und O. PESCHEV . . . . . 551

Zur Spaltung der Peptidbindung mit Hilfe von Kationenaustauschern. Von M. PÖHM . . . . . 551

Über den basischen Deuteriumaustausch am Azulen. Von W. TREIBS und C. WEISS . . . . . 551

Rhodium Complexes of Ethylenediaminetetraacetic Acid and N-hydroxyethylethylenediamine-N,N′,N′-triacetic Acid. Von K. YAMASAKI und K. SUGIURA . . . . . 552

Zur Kenntnis eines Arsen-Methylimids $As_4(NMe)_6$. Von H. NÖTH und H. J. VETTER . . . . . 553

Eine Rotationsisomerie beim 2-Hydroxy-3-nitro-acetophenon. Von H. HOYER und W. HENSEL . . . . . 553

Eine Methode zur Stabilisierung der Färbung von Aminosäuren und Peptiden mit Chlor und o-Tolidin auf Chromatogrammen und Pherogrammen. Von J. BARROLLIER . . . . . 554

Seite

Fraktionierung von Nucleinsäure und Nucleotiden. Von B. GELOTTE . . . . . 554

Zur Totalsynthese des Actinomycins $C_3$. Von H. BROCKMANN und H. LACKNER . . . . . 555

*Biochemie*

Zur Hemmung des strahlenchemischen Eiweißabbaus durch Strahlenschutzstoffe. Von K. FLEMMING . . . . . 555

*Allgemeine Physiologie und Medizin*

Magnesium — ein Vitamin E-Synergist? Von O. SELISKO . . 556

Nachweis einer blutdrucksteigernden Substanz in Colostrum. Von E. WERLE und A. SCHMAL . . . . . 556

Nachweis von mütterlichen Proteinen und TMV-Antikörpern in der Dottersackflüssigkeit von Kaninchenfruchtblasen zur Zeit der Nidation. Von G. H. M. GOTTSCHEWSKI und W. ZIMMERMANN . . . . . 557

*Botanik und Zoologie*

Polarity Reversal in *Dryopteris* Protonema. Von S. NAKAZAWA und T. OOTAKI . . . . . 557

*Mikrobiologie*

Nuclear Structure of Living Saccharomycodes Ludwigii. Von T. R. THYAGARAJAN und H. B. NAYLOR . . . . . 558

*Genetik*

Chloroplastenzahl und Valenzstufe bei Kohlkreuzungen. Von G. MEINL und J. SCHREITER . . . . . 559

Geschlechtsbestimmung bei der Fliege Phormia regina. Von F.-H. ULLERICH . . . . . 559

### BESPRECHUNGEN

A. J. BERRY, Henry Cavendish. His life and scientific work. (Ref.: F. HERNECK) . . . . . 560

P. BUCHNER: Tiere als Mikrobenzüchter. (Ref.: H. G. SCHLEGEL) . . . . . 560

## DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Euchen*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 12.— DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der photomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer photomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beiträge den Autorenverbänden zufließen.*

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301, Fernschreibnummer 01-83319) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

**Springer-Verlag**
Berlin · Göttingen · Heidelberg


Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

### Redaktionelle Hinweise

I. Allgemeines

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen engbegrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterungen des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Fotografische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildung von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

### Besprechungsexemplare

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Besprechungsexemplaren abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die gegebenenfalls dann ein Exemplar anfordern wird. Für die Rückgabe unverlangter Besprechungsexemplare kann keinerlei Gewähr übernommen werden.


## Einführung in die Akustik

Von Dr. phil. Ferdinand Trendelenburg,
Honorarprofessor an der Universität Freiburg i. Br. und an der Technischen Hochschule München

Dritte, umgearbeitete Auflage
Mit 412 Abbildungen. XII, 551 Seiten Gr.-8°. 1961. Ganzleinen DM 59,60

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

48. Jahrgang | Heft 16 (Zweites Augustheft) | 1961

# Höhere Energieumwandlung

Von EDUARD JUSTI, Braunschweig

## 1. Allgemeines, Definitionen und Einteilung

Im letzten Jahrzehnt ist sich die Öffentlichkeit bewußt geworden, daß die Vorräte an fossilen Brennstoffen in den verschiedenen Kontinenten nur noch wenige Jahrhunderte bis Jahrtausende ausreichen und daß man sich rechtzeitig für die Erschließung neuartiger Energiequellen interessieren muß, falls künftige Generationen der Menschheit nicht zahlenmäßig und zivilisatorisch verkümmern sollen [*1*]. Wenn wir auf diesem Gebiete keine vorbeugenden Anstrengungen machen, wird nach Erschöpfung der europäischen Kohlenflöze — spätestens in 400 Jahren — nur noch die Wasserkraft genügend Energie zur Aufrechterhaltung der jetzt gewohnten Bevölkerungsdichte und Lebensformen gewähren können, also in Norwegen und der Schweiz. Es wird keine treibstoffverbrauchenden Verkehrsmittel wie Eisenbahnen, Autos und Flugzeuge geben, die entfernte Regionen miteinander verbinden, und deshalb auch keine große Politik.

Die Öffentlichkeit hat sich daran gewöhnt, diese Perspektiven als durch die Entdeckung und Entwicklung der Atomspaltung bewältigt zu betrachten; aber selbst wenn wir alle hiermit zusammenhängenden technischen, wirtschaftlichen und biologischen Schwierigkeiten lösen, wie etwa die Unschädlichmachung speziell des edelgasförmigen Atommülls, insbesondere des $Kr^{85}$, wenn wir nicht mehr für die Anreicherung von $U^{235}$ so viel Energie verbrauchen [*2*], so kann die allgemeine Einführung der Atomenergie die zur Rede stehende Energiekatastrophe nur hinauszögern; wie lange, hängt von den Weltvorräten an spaltbarem Material ab, die 1947 als für nur 40 Jahre, heute für wenigstens einige Jahrhunderte als ausreichend geschätzt werden (RAPPAPORT [*4*]). Bleibt außerdem als letzte Chance wirklich nur die Fusion, deren praktischer Erfolg doch sehr fraglich ist? Keineswegs, denn heute wie in spätester Zukunft können wir über die Energie der Sonne verfügen, die mit der bekannten Solarkonstante von 1,35 kW/m³ dauernd auf das Erdenrund etwa 100000mal soviel Leistung einstrahlt, wie eine verwöhnte Menschheit heute verbraucht.

Die Energiesituation ist also keineswegs so düster, nicht nur, weil wir 1. schon jetzt bei ernstlichem Wollen die Sonnenenergie in den sonst nicht genutzten Wüstengürteln unseres Globus mit einem tragbaren Investitionsaufwand und einem Wirkungsgrad von über 10% thermoelektrisch in Strom umwandeln könnten, sondern auch aus zwei anderen wichtigen Gründen: 2. weil die Energie von der Menschheit überwiegend — geschätzt zu 80% — in der minderwertigen Form der Wärme benötigt wird, die nach dem zweiten Hauptsatz mit hohem Energieumwandlungs-Wirkungsgrad erhältlich ist, und 3. weil die anfangs erwähnten Schätzungen beinhalten, daß die fossilen Brennstoffe weiter mit geringem Wirkungsgrad verwertet werden; gelingt es, diese Konversionsrate von ihrem gegenwärtigen Mittelwert — etwa 30% — auf 60% oder gar 90% zu verbessern, so würden Kohle, Torf, Erdöl und Erdgas 2 bis 3mal so lange ausreichen.

Solche Überlegungen mögen die Ursache dafür sein, daß im letzten Jahrfünft, wo wir hinsichtlich der praktischen Aussichten der Atomenergie eine Abwendung vom anfänglichen Optimismus registrieren, das Interesse an neuen Methoden der Erzeugung konventioneller Energie, der Verbesserung von deren Wirkungsgrad sowie ihrer Kombination mit der Atomenergie erheblich zugenommen hat. Im letzten Jahr hat man in den USA für die systematische Erforschung, Entwicklung und Kombination dieser Energieerzeugungs-Methoden den Sammelbegriff „*Advanced Energy Conversion*" [*3*], [*4*] geprägt; wir möchten diesen neuen Schwerpunkt der Technischen Physik als „*Höhere Energieumwandlung*" verdeutschen und diese definieren als *Erzeugung konventioneller Energie mit unkonventionellen Methoden, insbesondere unter Ausschluß mechanisch beweglicher Vorrichtungen.* Das Adjektiv „konventionell" soll besagen, daß hierbei, anders als bei der Atom-Spaltung oder Atom-Fusion, Energie nicht durch Vernichtung von Materie neu entsteht, sondern nur von einer Erscheinungsform in eine andere umgewandelt wird, also unter Einhaltung des ersten Hauptsatzes: meist ist die erwünschte Energie-Endform die Elektrizität, weil diese am leichtesten zu transportieren und anzuwenden ist. Keineswegs ist aber der inverse Prozeß der Konversion elektrischer in thermische Energie mit über 100% Wirkungsgrad uninteressant, sondern für die Heizungsprobleme künftiger Generationen, denen nach Erschöpfung der fossilen Brennstoffe bestenfalls noch Heizstrom aus zentralen Kraftwerken zur Verfügung steht, von lebenswichtiger Bedeutung. Dies konkrete Beispiel zeigt schon, daß das Beiwort „konventionell" keineswegs eine Verbindung der Methoden der höheren Energieumwandlung mit der Atomenergie ausschließt. Im Gegenteil werden wir nachher bereits detaillierte Projekte [*4*] zur thermoelektrischen Umwandlung von Atomenergie in elektrische Energie kennenlernen.

Für das wachsende Interesse an der Höheren Energieumwandlung sind aber nicht nur solche grundsätzlichen energiepolitischen Überlegungen maßgebend, sondern auch die faszinierenden neuen Möglichkeiten auf Teilgebieten der Technik, wie etwa die Schaffung elektronischer Kühlschränke durch Ausnutzung des Peltier-Effektes oder die Konstruktion von mit Brennstoffelementen elektrochemisch angetriebenen Autos, die ökonomischer und dazu ohne Lärm und Abgase funktionieren könnten.

Diese beiden Beispiele haben schon gezeigt, daß die Höhere Energieumwandlung sich keineswegs immer mit völlig neuen Effekten befaßt, sondern auch schon längst bekannte physikalische Erscheinungen zu kultivieren sucht; beispielsweise hat man durch Verbesserung der physikalischen Voraussetzungen die

thermoelektrische Ausnutzung der Sonnenwärme in den letzten Jahren von einigen 0,1% auf über 10% steigern können [5], [6], [7]. Nicht nur die historischen Entdeckungen, sondern auch diese moderne Entwicklung hat in Europa begonnen, und wenn wir

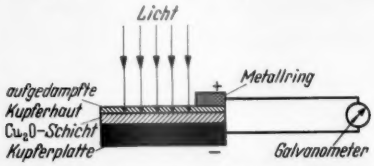



Fig. 1. Schematischer Querschnitt durch eine $Cu_2O$-Sperrschicht-Photozelle vom Hinterwandtypus. Oben Deckelektrode aus Cu-Netz oder Cu-Haut, darunter $Cu_2O$-Schicht, entstanden durch Oxydation des Cu-Bleches

nachfolgend einen kurzen inventarisierenden Überblick über den gegenwärtigen Stand der Höheren Energieumwandlung geben, so geschieht dies in der

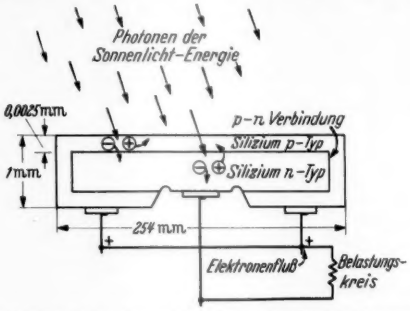



Fig. 2. Schematischer Querschnitt durch eine Silizium-Sperrschicht-Photozelle „Solar Cell". (Nach PEARSON [9])

Hoffnung, daß gerade das Pionierland Deutschland sich hier nicht überrunden läßt; dies um so weniger, als keineswegs so große und teure Versuchsstätten notwendig sind wie etwa auf dem Felde der Atomenergie oder Raketentechnik.

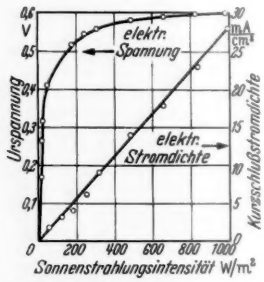



Fig. 3. Klemmenspannung $U$ (in V; linke Ordinatenachse) und Kurzschluß-Stromdichte $i$ (in mA/cm²; rechte Ordinatenachse) einer Solar Cell als Funktion der Sonnenstrahlungsintensität (W/m²). Nach PEARSON [9])

Wir werden nachfolgend sechs Wege der Höheren Energieumwandlung skizzieren, und zwar 1. für die Umwandlung von Licht in Strom die Sperrschicht-Photozellen, 2. für die Umwandlung von Wärme in Strom den Seebeck-Effekt, auch 3. die thermionische Diode und 4. die Magnetohydrodynamik; für die Umwandlung elektrischer Energie in Wärme oder Kälte 5. den Peltier-Effekt und 6. für die direkte Umwandlung chemischer in elektrische Energie das Brennstoffelement. Abschließend werden wir als Anwendung von 7. die Energiespeicherung und 8. die Kombination von Atomreaktor und Seebeck-Effekt erörtern sowie [9] einige Angaben über das Problem der Energiespeicherung, insbesondere Photosynthese machen.

## 2. Direkte Umwandlung von Licht in Elektrizität mittels Sperrschicht-Photozellen

Die von W. SCHOTTKY und B. LANGE [8] erfundene Sperrschicht-Photozelle sowie ihre Fähigkeit, auftreffendes Licht ohne zusätzliche Spannungsquelle in elektrische Leistung umzuwandeln, ist jedermann durch deren Anwendung als elektrischer Belichtungsmesser bekannt. Fig. 1 zeigt schematisch, wie das Licht durch eine dünne lichtdurchlässige metallische Elektrode auf die $Cu_2O$-Schicht auffällt, die auf eine unterliegende Cu-Platte aufgewachsen ist. Die vom Licht im Halbleiter mit seiner geringen Austrittsarbeit ausgelösten Elektronen treten durch die gleichrichtende Sperrschicht in das Cu über und fließen durch einen äußeren Belastungskreis — beim Belichtungsmesser durch das Anzeigeinstrument — in die Deckelektrode, die hierdurch gegen das $Cu_2O$ positiv aufgeladen wird. Gegenüber den gewöhnlichen Vakuum-Photozellen, wo die Elektronen ein Austrittspotential von mehreren Elektronenvolt überwinden müssen, erreicht die $Cu_2O$-Zelle einen größenordnungsmäßig höheren Wirkungsgrad von einigen Promille [9].

Es war die Sensation des 1. World Symposium on Applied Solar Energy 1955, als CHAPIN, FULLER und PEARSON [10] ihre in den Bell Telephone Laboratories entwickelte Silicium-Sperrschichtzelle präsentierten, die einen Wirkungsgrad von 11% erreichte. Fig. 2 zeigt einen schematischen Querschnitt durch diese eigens für die Nutzbarmachung der Sonnenstrahlung entwickelte „Solar Cell". Man erkennt eine aus einem hochreinen Si-Einkristall geschnittene Scheibe, die durch Legierung mit etwa $^1/_{10000}$% As einen Überschuß von negativen Ladungsträgern erhalten hat („n-Typus"). Die Oberfläche ist bis zu einigen Mikrometer Tiefe durch Eindiffusion einer ähnlich geringen Konzentration von Bor-Atomen positiv leitend gemacht („$p$-Typus"). Die Grenze zwischen dem negativ- und positiv-leitenden Si stellt einen sog. $p$-$n$-Übergang dar, der ein eingeprägtes elektrisches Feld enthält. Dringen nun die Lichtquanten, die sog. Photonen, in das Si ein, und beträgt ihre Energie mehr als 1,1 eV bzw. ihre Wellenlänge höchstens 1 μm, so können sie ein aus einem negativen und positiven Ladungsträger bestehendes Paar der Gesamtladung Null trennen; diese würden sich in wenigen Mikrosekunden wieder vereinigen, wenn nicht das Sperrschichtfeld die beiden Ladungen schnell trennte und das Elektron in das innere $n$-Typ-Si, das positive Defektelektron in das äußere $p$-Typ-Si hineinzöge. Diese Ladungsverschiebung erzeugt eine von der Belichtungsstärke günstigerweise ziemlich unabhängige Urspannung von 0,6 V und eine der Belichtung proportionale Stromdichte, wie Fig. 3 zeigt. Multipliziert man Stromdichte und Klemmenspannung für einen optimal angepaßten äußeren Verbrauchswiderstand, so findet man die Leistungsdichte mit einem Maximum bei 0,45 V Klemmenspannung. Die hierbei erzielte elektrische Leistung, dividiert durch die Lichtleistung, ergibt einen Wirkungsgrad von 11%. Rein physikalisch ist der Erfolg umwälzend, denn wenn man bedenkt, daß die Sonne auf 1 qkm der Sahara laufend über 1000000 kW einstrahlt, so würde dessen Bedeckung mit Solar Cells 110000 kW elektrische Leistung über wenigstens 10 Tagesstunden ergeben. Obwohl es gelungen ist, den Preis so komplizierter Zellen auf größenordnungsmäßig 1 DM/cm² ≙ 0,01 W/cm² zu sen-

ken, bleibt doch der Investitionsaufwand von einigen $10^5 \ldots 10^6$ DM/kW für eine wirtschaftliche Stromerzeugung mindestens 1000mal zu hoch. Das mindert nicht ihren Wert für Sonderzwecke wie z.B. zur Speisung von ländlichen Telephonleitungen, Militärgeräten, Satelliten usw.

Zukunftsaussichten: Einzelne Laboratoriumsstücke haben 16 ... 18% Wirkungsgrad erreicht. Der Investitionsaufwand läßt sich durch Lichtkonzentration mittels Hohlspiegeln herabsetzen [*11*]. Günstigere Aussichten als Si mit $\Delta E = 1{,}1$ eV Bandabstand bietet nach BITTNER [*12*] AlSb mit $\Delta E = 1{,}6$ eV oder GaAs mit $\Delta E = 1{,}38$ eV nach GREMMELMAYER [*13*] (SSW-Forschungslabor Erlangen), weil der höhere Bandabstand dem Strahlungsmaximum des Sonnenlichtes besser angepaßt ist [*14*].

## 3. Umwandlung von Wärme in Energie

### *3.1. Thermoelektrische Stromerzeugung (Seebeck-Effekt)*

Schon 1822 beobachtete SEEBECK [*15*], daß in einem aus zwei verschiedenen Leitern zusammengelöteten „Inhomogenkreis" eine Urspannung $E$ auftritt, wenn man die beiden Lötstellen verschieden temperiert. Allgemein bekannt ist die Anwendung des Seebeck-Effektes zur thermoelektrischen Temperaturmessung nach Fig. 4; die eine Lötstelle des Cu/Konstantan-Elementes befindet sich auf einer definierten Temperatur wie 0° C, die andere auf der zu messenden Temperatur z.B. einer Flamme. In den Cu-Schenkel eingeschaltet ist ein hochohmiges Millivoltmeter, das eine mit der Temperaturdifferenz wachsende Urspannung $E$ anzeigt. Diese „Integrale Thermospannung" beträgt für Cu/Konstantan bei z.B. 700° Temperaturdifferenz 39,3 mV; als „differentielle Thermokraft" $e$ bezeichnet man die Änderung der Urspannung pro Grad, in diesem Fall $e = 56\ \mu$V/Grad. Betrachtet man ein solches Thermoelement als Wärmekraftmaschine und ermittelt seinen Wirkungsgrad durch Division der erzeugten elektrischen Leistung Thermospannung × Thermostrom mit der zugeführten Wärmemenge, so erhalten wir maximal 0,2%. Die Frage, wie man ein Thermoelement gestalten müsse, damit es einen höheren Wirkungsgrad ergibt, hat zuerst ALTENKIRCH [*16*] 1911 quantitativ untersucht. Er fand, daß man nicht nur eine hohe Thermokraft $e$ braucht, sondern auch eine möglichst große elektrische Leitfähigkeit $\sigma$, damit der erzeugte Thermostrom möglichst wenig in Stromwärme rückverwandelt wird, ferner eine möglichst kleine Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$, damit sich die Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen nicht nutzlos durch einen Wärmestrom ausgleicht. Später hat man gelernt, statt der auf ein willkürliches Bezugsmetall wie Cu bezogenen Thermokraft $e$ die „absolute Thermokraft" $\alpha$ zu definieren, die sich also auf einen einzelnen Leiter bezieht. Die Theorie zeigt, daß der erreichbare Wirkungsgrad nicht von allen drei Stoffgrößen einzeln abhängt, sondern von einer Kombination $z = \alpha^2\sigma/\varkappa$ (1/Grad), die man Effektivität nennt. Fig. 5 zeigt den berechneten Wirkungsgrad $\eta$(%) als Funktion der Effektivität $10^3 z$ mit der Temperatur der heißen Lötstelle als Parameter, wobei die kalte Lötstelle mit Zimmertemperatur (300° K ≙ 27° C) angenommen ist. Der Wirkungsgrad aller metallischen Thermoelektrika ist wegen des geringen Zahlenwertes von $e$ bzw. $\alpha$ (< 50 μV/Grad) so minimal, daß man ihn im Diagramm kaum ablesen kann. Die Frage, ob es nicht doch Metalle oder andere Leiter gibt, die wesentlich höhere $z$ ergeben, haben wohl zuerst JUSTI und SCHOTTKY [*18*] 1949 positiv beantworten können. Im

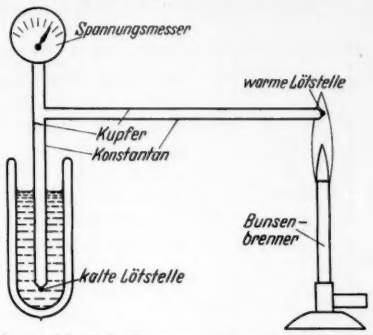



Fig. 4. Thermoelektrische Temperatur-Fernmessung einer Flammentemperatur mittels eines Cu-Konstantan-Thermoelementes

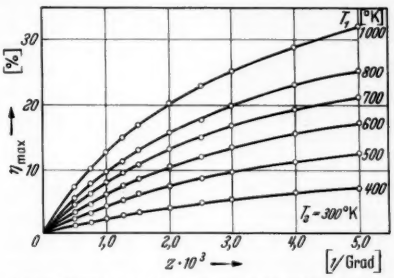



Fig. 5. Wirkungsgrad $\eta$ (%) der thermoelektrischen Stromerzeugung als Funktion der thermoelektrischen Effektivität $z = (\alpha^2\sigma/\varkappa)$ (1/Grad) im Fall optimaler Anpassung eines äußeren Nutzwiderstandes. Parameter: Temperatur $T_1$ (°K) der heißen Lötstelle; kalte Lötstelle auf $T_2 = 300°$ K ≙ 27° C. (Nach G. LAUTZ [*17*])

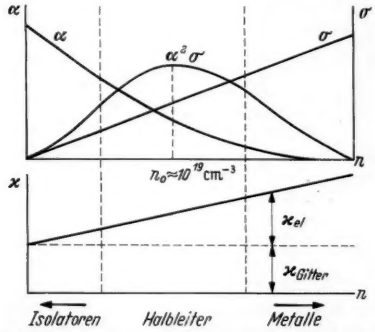



Fig. 6. Abhängigkeit der absoluten Thermokraft $\alpha$, der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma$, der thermischen Gitterleitfähigkeit $\varkappa_G$ sowie der elektronischen Wärmeleitfähigkeit $\varkappa_{el}$ als Funktion der Träger- (Elektronen- oder Defektelektronen-)Konzentration. Rechts $n \approx 10^{21}$ ≙ Metalle und Legierungen, links $n \approx 10^{13}$ (cm$^{-1}$) Isolatoren. Bei $10^{18} \leq n \leq 10^{19}$ Maximum von $\alpha^2\sigma$ bzw. $\alpha^2\sigma/(\varkappa_G + \varkappa_{el})$, entsprechend Halbleitergebiet beginnender Entartung. (Nach JUSTI und SCHOTTKY [*18*])

Diagramm Fig. 6 ist als Abszisse die Ladungsträgerkonzentration (cm$^{-3}$) aufgetragen, rechts etwa $n = 10^{22}$, entsprechend Metallen, links etwa $10^{13}$, entsprechend Isolatoren. Wie man sieht, verläuft die elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ proportional $n$ und erreicht erst bei den Metallen die hohen Zahlenwerte, die man sich auch für Thermoelemente wünschte. Umgekehrt ist die Thermokraft $\alpha$ bei großen Trägerdichten $n$ aus theoretischen

Gründen fast Null und wächst zum Isolatorgebiet hin steil an. Sowohl bei Metallen wie bei Isolatoren ist also das in die Effektivität eingehende Produkt $\alpha^2\sigma \approx 0$; dazwischen kann aber dies Produkt durchaus hohe Werte erreichen, und wir haben damals nachgewiesen, daß dies im Bereich der Halbleiter sein wird, bei einer solchen Trägerdichte, daß die im unteren Diagrammteil gezeichnete Elektronen-Komponente der Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ gleich der von $n$ unabhängigen Gitterleitfähigkeit wird. Das trifft bei etwa $n = 10^{19}$ (cm$^{-3}$) zu. Die Gitterleitfähigkeit kann man durch folgende drei Maßnahmen vermindern [19]: 1. Man wähle Substanzen mit möglichst großem mittlerem Atomgewicht, 2. man wähle Substanzen mit möglichst niedersymmetrischem Kristallgitter, 3. man legiere verschiedene Thermoelektrika mit ähnlicher Kristallstruktur.

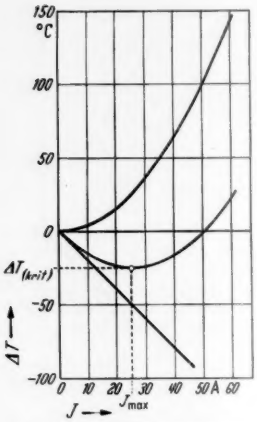



Fig. 7. Zustandekommen einer kritischen Abkühlung $\Delta T_{kr}$ bei einer optimalen Stromstärke $J_{max}$ in einem Peltier-Kühlelement durch Superpostion der zu $J$ proportionalen Peltier-Kälte und der zu $J^2$ proportionalen Jouleschen Wärme. (Nach JUSTI [22])

Da $\alpha$, $\sigma$ und $\varkappa$ voneinander abhängig sind, ist es nicht ganz einfach, ein Optimum von $z = \alpha^2\sigma/\varkappa$ zu erreichen. Praktisch hat man in den führenden Industrieländern heute solche Legierungen vom Typus $Bi_2Te_3$, PbTe und ZnSb zur Verfügung, die $\alpha = 180$ μV/Grad, $\sigma = 800$ (1/Ω) und $\varkappa = 0{,}01$ (W/cm · Grad) zeigen. Mit $z = 0{,}0035$ (1/Grad) erreicht man nach Fig. 5 bei 100° Temperaturdifferenz $\eta = 5\%$, bei $\Delta T = 200°$ $\eta = 10\%$, bei $\Delta T = 300°$ $\eta = 15\%$. Leider halten diese hocheffektiven Thermoelektrika Temperaturen über 450° K nicht dauernd aus, aber schon der hierbei erzielbare Wirkungsgrad von $\eta = 12{,}5\%$ rückt die thermoelektrische Ausnutzung der Sonnenenergie in den Bereich technisch-wirtschaftlicher Möglichkeiten [5], [20], [21]; zudem lernt man auch höhere Temperaturen zu meistern, wie unter 4.1. beschrieben. Besondere Schwierigkeiten verursacht hierbei die gegenseitige Eindiffusion der verschiedenen Atome des $n$- und $p$-Schenkels.

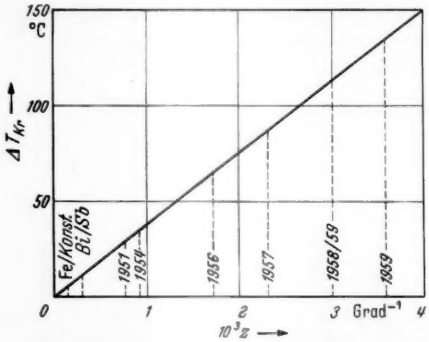



Fig. 8. Kritische Abkühlung $\Delta T_{kr}$ (°C) eines Peltier-Kühlelementes als Funktion der thermoelektrischen Effektivität $z = \alpha^2\sigma/(\varkappa_G + \varkappa_{el})$ (1/Grad) unter idealen Bedingungen. Angeschrieben Jahreszahlen der jeweils erreichten $\Delta T_{kr}$. (Nach JUSTI [22])

### 3.2. *Thermoelektrische Kühlung und Heizung*

Der thermoelektrische Strom kann nach dem Energieprinzip nicht aus dem Nichts entstehen, sondern muß seine Energie der Wärme entnehmen, die man der heißen Lötstelle zuführt. So versteht man den von PELTIER 1834 entdeckten Effekt, der darin besteht, daß man durch ein Thermoelement von außen einen Gleichstrom sendet, dieser der sonst heißen Lötstelle Wärme entzieht und diese zur sonst kalten Lötstelle transportiert. Der Gedanke, durch solche Lötstellen der Umgebung Wärme zu entziehen und tiefe Temperaturen zu erzeugen, ist nicht neu, begegnet aber großen Schwierigkeiten. Eine Verdopplung des Betriebsstromes verdoppelt zwar die Kälteleistung, vervielfacht aber die diese aufzehrende Stromwärme, was zur Existenz einer optimalen Stromstärke führt, wie Fig. 7 anschaulich erläutert [23]. Außerdem gibt es eine optimale Betriebsspannung in der Größenordnung der thermoelektrischen Gegenspannung, also von einigen 0,01 V. Sie ist so gering, daß man durch Übergang zu dicken kurzen Thermoelementstäbchen die optimale Stromstärke auf einige 10 bis 40 Amp erhöhen muß, um pro Thermoelement größenordnungsmäßig 1 W Kälteleistung zu erhalten. Je tiefer man unter die Temperatur der nun warmen Lötstellen kühlt, desto mehr Wärme fließt der kalten Lötstelle durch die Schenkel zu, so daß bei einer definierten kritischen Abkühlung $\Delta T_{kr}$ die Kälteleistung von diesem Wärmestrom und der Stromwärme kompensiert wird. Diese tiefst mögliche Abkühlung ist wiederum eine Funktion der thermoelektrischen Effektivität $z$, wie Fig. 8 zeigt. Für $p$-Material hat man $z = 0{,}0035$ erreicht, für $n$-Material $z = 0{,}0030$, so daß man eine Abkühlung um über 100° erreichen könnte. Nach GEHLHOFF, JUSTI, LAUTZ und KOHLER [23] kann man die berechnete ideale Abkühlung nur dann erreichen, wenn der Kontaktwiderstand in der kalten Lötstelle höchstens wenige Prozent des Thermoelement-Widerstandes beträgt; solche komplizierten Thermoelektrika ohne chemische Veränderungen so zu löten, daß sie Kontaktwiderstände von nur einigen Mikroohm bilden, bedurfte langwieriger technologischer Arbeiten und wurde zuerst durch die Methode der Ultraschallötung in reduzierender Atmosphäre nach JUSTI gelöst. Die in Fig. 8 zum Ausdruck kommende ständige Verbesserung der Effektivität scheint noch nicht abgeschlossen zu sein; so haben WERNICK u. Mitarb. [24] in USA bei Substanzen wie $AgBiTe_2$ und $AgSbSe_2$ hohe Thermokräfte und Beweglichkeiten festgestellt, und in Erlangen konnten FLEISCHMANN, FOLBERTH und PFISTER [25] an einer entsprechenden Legierung der Zusammensetzung $(Ag_{0,4}Pb_{0,2}Sb_{0,4})Te$ sogar ein Rekordminimum der Wärmeleitung mit $\varkappa = 0{,}003$ (W/cm · Grad) erreichen. — Prototypen von thermoelektrischen Kühlschränken sind in Deutschland, der Sowjetunion und USA bereits vorgeführt worden und dürften Kompressor-Kühlschränke im Wirkungsgrad eingeholt haben [26].

Bedenkt man, daß die Peltier-Kühlung gemäß dem Schema des Carnot-Prozesses durch Zuführung äußerer Arbeit Kälte und Wärme trennt, so wird man angeregt, außer dem thermoelektrischen Analogon der mechanischen Kältemaschine auch dasjenige der

Wärmepumpe zu untersuchen, die bekanntlich bei kleinen Temperaturdifferenzen aus 1 kWH zugeführter elektrischer Energie mehr Wärme als das Äquivalent von 860 kcal zu erzeugen vermag. Auch bei der Peltier-Heizung wird der Energieumwandlungs-Wirkungsgrad umgekehrt proportional der Temperaturdifferenz sein: $\eta' = T_2/(T_1 - T_2)$. Allerdings ist die thermoelektrische Heizung insofern im Nachteil, als nur die Hälfte der im Thermoelement durch den Betriebsstrom dissipierten Stromwärme zur warmen Lötstelle fließt; die Peltier-Heizung beginnt also erst dann wirtschaftlich zu werden, wenn man so hohe Effektivitäten $z$ zur Verfügung hat, daß die Peltier-Wärme die halbe Stromwärme mehr als übertreffen kann. Hat man z.B. Thermoelektrika mit $z = 0{,}003$ zur Verfügung und wünscht um $T_1 - T_2 = 20°$ aufzuheizen, so erreicht man 300%, bei 30° 215% und bei 40° immer noch 180% Wirkungsgrad, erhält also pro 1 kWh 1368 kcal [*19*]. Ohne viel Rücksicht auf die Kosten dürfte sich die Peltier-Klimatisierung zunächst vielleicht für Autos durchsetzen, wo man durch einfaches Kommutieren des sowieso vorhandenen niedergespannten Gleichstromes von Heizung im Winter auf Kühlung im Sommer umschalten kann.

Ob sich die Peltier-Heizung in den kohlearmen, an Wasserkraft reichen Ländern wie Norwegen und Schweiz bald durchsetzen wird, ist bei den noch ungeklärten Investitionskosten der Peltier-Öfen sowie dem sehr konservativen Charakter der Heizungstechnik schwer vorherzusehen. Es ist aber nicht daran zu zweifeln, daß man nach Verbrauch der fossilen Brennstoffe und Übergang von vielen kleinen Verbrennungsöfen zu von Großkraftwerken zentral gespeister Elektroheizung zur ökonomischen Heizung mit Peltier-Öfen zwangsläufig übergehen wird.

### *3.3. Thermionische Umwandlung von Wärme in Elektrizität*

Wir haben gesehen, daß der Wirkungsgrad der Thermoelemente durch ihre Wärmeleitfähigkeit begrenzt ist, die ja nur für das Hochvakuum völlig verschwinden kann. Der Wunsch, „Vakuumthermoelemente" zu entwickeln, ist insofern nicht unsinnig, weil die den Thermostrom tragenden Elektronen in der heißen Lötstelle ganz ähnlich erzeugt werden, wie sie von der Glühkathode einer Elektronenröhre emittiert werden. Tatsächlich kann man unter Benutzung der jahrzehntelangen Erfahrungen auf dem Gebiet der Elektronenröhren ohne weiteres Hochvakuumdioden konstruieren, die Wärme in Strom umwandeln und die Aussicht bieten, den Wirkungsgrad über 10% zu steigern [*27*]. Fig. 9 zeigt das einfache Prinzipschema einer solchen thermionischen Diode: links die von der umzuwandelnden Wärme auf über 1000° aufzuheizende Kathode, rechts eine Anode, die über den Nutzstromkreis mit der Kathode verbunden wird. Im unteren Teil des Bildes sieht man den zum Verständnis der Problematik wichtigen Verlauf des Potentials in und zwischen den Elektroden. Als Nullinie ist dabei das sog. Fermi-Niveau angenommen, also sozusagen die Oberfläche des Elektronen-Meeres. Führt man der Kathode thermische Energie zu, so wird nach bekannten Formeln für die statistische Geschwindigkeitsverteilung ein bestimmter Bruchteil der Elektronen so große überdurchschnittliche Energie erreicht, daß er entgegen dem anziehenden Potentialberg der positiven Ionen aus dem Metall in das Vakuum austreten kann. Die Austrittsarbeit $\Phi_C$ ist hier wie für gewöhnliche Metalle mit 4 eV angenommen. Die überschnellen Elektronen fliegen dann zur Anode und werden dort unter Gewinnung von deren Austrittsarbeit $\Phi_A$ absorbiert. In erster Näherung gewinnt man also die Arbeit I $(\Phi_C - \Phi_A)$, die im Nutzstromkreis verbraucht werden kann. Dividiert man diese Nutzleistung durch die der Kathode zugeführte Leistung, die aus deren

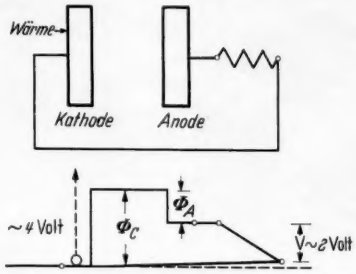



Fig. 9. Prinzipbild einer thermionischen Diode (oben) und Spannungsverlauf in ihr (unten). (Nach J.W. COLTMAN [*3*])

Austrittsarbeit $\Phi_C$, der Energie $2\,kT$ der überschnellen Elektronen und dem Kathoden-Strahlungsverlust $R$ besteht, so findet man $\eta = (\Phi_C - \Phi_A)/(\Phi_C + 2kT + R/I)$. Diese Näherungsformel lehrt uns, daß man solche

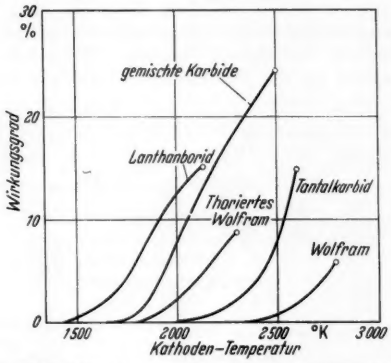



Fig. 10. Wirkungsgrad $\eta$ (%) verschiedener Kathoden-Werkstoffe in thermionischen Dioden als Funktion der Kathodentemperatur $T$ (°K). (Nach J.W. COLTMAN [*3*])

Dioden bei maximaler Stromstärke $I$ betreiben muß, weil sonst das Strahlungsverlustglied $R/I$ den Wirkungsgrad verdirbt. Zwar steigt die Wärmestrahlung mit $T^4$ an, die Elektronenemission aber glücklicherweise sogar exponentiell mit der Temperatur, so daß sich für die thermionische Stromerzeugung Betriebstemperaturen zwischen 1000° und 2500° C zwangsläufig ergeben, die erhebliche Werkstoffprobleme verursachen. Beispielsweise muß die Anode ein hohes Reflexionsvermögen für die ultrarote Strahlung der Kathode aufweisen, und die Kathode muß eine kleine Verdampfungsgeschwindigkeit besitzen. Fig. 10 zeigt für verschiedene Kathodenwerkstoffe die erreichbaren Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Kathodentemperatur nach F.W. COLTMAN [*4*]; hierbei ist ein solches Anoden-Reflexionsvermögen angenommen, daß man eine effektive Emission von 50% erhält. Die Austrittsarbeit der Anode ist mit $\Phi_A = 1{,}8$ eV angesetzt. Jede Kurve endet bei derjenigen Grenz-

temperatur, bei der ihre Lebensdauer durch die Verdampfung einer 1 mm dicken Schicht innerhalb von 1000 h begrenzt ist.

Eine Hauptschwierigkeit haben wir bisher ausgelassen, nämlich die Überwindung der Raumladung

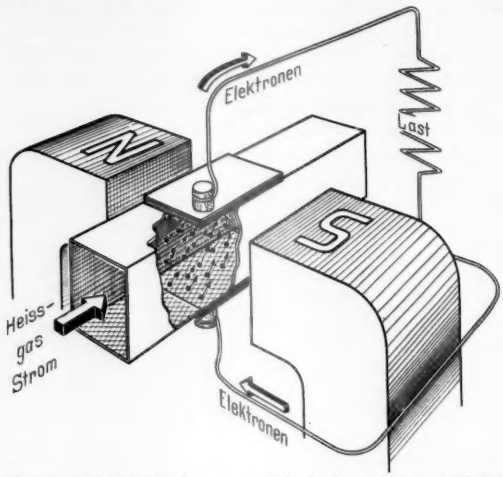



Fig. 11. Prinzipbild eines magnetohydrodynamischen („MHD") Generators. Senkrecht zum Strom ionisierten Gases und zum Magnetfeld entsteht eine Urspannung, die in einem äußeren Lastwiderstand Arbeit leistet. (Nach ST. WAY [3])

zwischen Kathode und Anode, welche aus der Kathode nachfolgende Elektronen bremst. Hiergegen hilft außer einem für die Fabrikation schwierigen kleinen

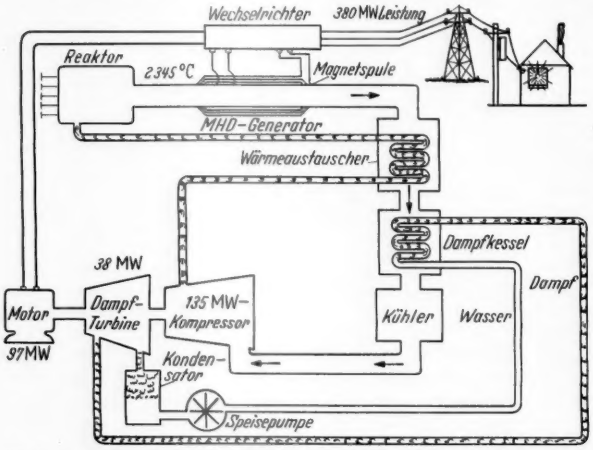



Fig. 12. Schema eines 380 MW-Kraftwerkes mit Atomreaktor als Wärmequelle und höherer Energieumwandlung durch einen MHD-Generator mit *geschlossenem* Kreislauf von Cs-geimpftem Helium. (Nach ST. WAY-WESTINGHOUSE [3])

Elektrodenabstand von nur wenigen Mikrometer eine Neutralisierung der Raumladung durch schwere positive Ionen. Hierfür hat sich Caesium als besonders geeignet erwiesen: man muß solche „Plasma-Thermoelemente" in einem Ofen bei einigen hundert Grad halten, damit sich das Caesium nicht in einer kalten Stelle des Rohres kondensiert. Dagegen ist seine Kondensation auf der Anode nicht schädlich, da das Cs die Austrittsarbeit herabsetzt.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die thermionischen Dioden zur Umformung von Wärme in Strom Temperaturen von einigen 1000° verlangen, daß sie insofern die bei mäßig hohen Temperaturen arbeitenden gewöhnlichen Thermoelemente ergänzen, daß sie schon 10% Wirkungsgrad erreicht haben und durch ausgedehnte technologische Arbeiten wohl auf über 20% bei Klemmenspannungen von 0,8 bis 3 V kommen können. Der Kapitalaufwand dürfte erheblich größer als bei den Seebeck-Thermoelementen sein.

### *3.4. Umwandlung von Wärme in Elektrizität durch Magnetohydrodynamik (MHD)*

Die moderne Umwandlung mechanischer in elektrische Energie mittels Dynamomaschinen geht bekanntlich auf FARADAYs klassische Experimente zurück, bei denen er die Induktion von Urspannungen in metallischen Leitern beobachtete, die sich relativ zu Magnetfeldern bewegten. Mangels technischer Anwendungen sind weniger bekannt seine Experimente über die Induktion in elektrisch leitenden Flüssigkeiten, die durch magnetische Querfelder strömen. Wählt man statt Flüssigkeiten elektrisch leitende Gase, so hat man die Methode der magnetohydrodynamischen Energieerzeugung („MHD"), die neuerdings namentlich in USA studiert wird und die man in großen Einheiten (>10 MW) bei Betriebstemperaturen von 1000 bis 2800° C mit 80% Wirkungsgrad zu betreiben hofft.

Die erste Frage gilt natürlich der Art des erforderlichen ionisierten Gases, das eine genügende Konzentration von Elektronen und gleichvielen positiven Ionen enthalten muß, dazu den neutralen Gasanteil. Gewiß wäre die einfachste Methode diejenige, das Gas durch Erhitzung zu ionisieren, aber für solch hohe Betriebstemperaturen mangelten uns heute feste Werkstoffe ausreichender Lebensdauer. Ein Ausweg besteht darin, ein chemisch inertes Trägergas wie He durch Impfung mit leicht ionisierbaren Zusätzen wie Cs- oder K-Dampf leitend zu machen. Selbst in diesem Fall bleibt zwischen der minimalen Ionisationstemperatur und der höchstzulässigen Werkstofferhitzung nur ein schmales Betriebstemperatur-Intervall zwischen 2200 und 2800° C.

Fig. 11 zeigt am Prinzipschema eines MHD-Generators, wie das heiße ionisierte Gas durch das transversale Magnetfeld hindurchströmt und wie sich die Elektronen zwischen Zusammenstößen mit anderen Teilchen diagonal zu einer der beiden Elektroden bewegen; die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden ist proportional der magnetischen Feldstärke, der Gasgeschwindigkeit und dem Elektrodenabstand. Nach dem allgemeinen Gesetz der Elektrotechnik erreicht man das Leistungsmaximum wieder bei einer solchen Belastung, daß die Klemmenspannung die Hälfte der Leerlaufspannung beträgt. Bei dieser Spitzenlast nimmt der Wirkungsgrad wegen der $J^2R$-Verluste auf etwa 50% ab, weshalb man mit geringerer Belastung vorlieb nimmt zugunsten eines Wirkungsgrades von etwa 80% wie beim konventionellen Turbogenerator.

Fig. 12 zeigt als Beispiel für einen MHD-Generator mit solch einem geschlossenen Kreislauf von He mit 1% Caesiumdampf einen Entwurf der Westinghouse Electric Corp. für eine Anlage, die 380 mW liefert; da

primär Gleichspannung entsteht, ist ein Wechselrichter vorgesehen, dessen Investitionskosten das Projekt sehr benachteiligen. Deshalb hat man Versuche begonnen, unmittelbar MHD-Wechselspannung zu erhalten. Für den abgebildeten MHD-Generator, der 10 bis 11 m lang ausfällt, ist als Wärmequelle ein Atomreaktor vorgesehen. Bei der erforderlichen Betriebstemperatur von 2000° könnte man allerdings gegenwärtig weder einen solchen Reaktor noch den zugehörigen Regenerator zur Übertragung der Wärme auf das He konstruieren. Das Prinzipbild läßt schließlich einen Dampfkessel erkennen, der eine Dampfturbine zum Antrieb des Gaskompressors speist; der Kompressor muß die restliche Antriebsleistung über einen Elektromotor aus der MHD-Ausgangsleistung entnehmen.

Die Alternativlösung zum *geschlossenen* Kreislauf mit seinem Aufwand für den Wärmeaustauscher ist ein *offenes* System gemäß Fig. 13, bei dem die Verbrennungsgase selbst durch den MHD-Generator strömen. In diesem Fall kann man zusätzliche Energie im Dampfkreis erhalten und den Antriebsmotor für den Kompressor vermeiden. Neue Schwierigkeiten ergeben sich durch die verringerte Beweglichkeit der Elektronen in den Verbrennungsgasen, die eine weitere Temperaturerhöhung erfordert; außerdem muß man vom teuren Cs zum billigeren K übergehen und das K wieder auffangen, um Verunreinigung der Atmosphäre durch KOH zu vermeiden.

Bei dem Versuchs-MHD-Generator der Westinghouse El. Corp., der 4 min lang 2,5 kW entsprechend $^1/_4$ Vollast liefern kann, wird die Wärme durch Verbrennung von 3 Gew.-Teilen Öl-Seife-Gemisch mit 8 Teilen $O_2$ erzeugt und erreicht 2500° C; den 400 mm langen Generator von 44 × 120 mm Querschnitt durchströmen 0,6 kg/sec Verbrennungsgas mit einer Geschwindigkeit von rund 3000 m/sec. Alle Wände sind außen wassergekühlt und innen mit Zirkonoxyd belegt, abgesehen von der Brennkammer aus rostfreiem Stahl. Die Spannung in der Größenordnung von 100 V wird durch drei Paare von Graphitbürsten abgenommen.

Solche Modelle erlauben Studien über Konstruktion der Wände, Werkstoff und Formgebung der Elektroden, Temperatur- und Energieverteilung im Generator, chemische Reaktionen im Gasstrom sowie die Betriebscharakteristik; ohne solche Daten können größere Generatoren noch nicht konstruiert werden. Die lohnenden Aussichten bestehen im Fall von Einheiten über 1 MW in höherem Wirkungsgrad als beim Turbogenerator und in größenordnungsmäßig verringertem Gewicht [*1*], [*2*], [*3*].

### 4. Umweglose Umwandlung von chemischer in elektrische Energie mittels Brennstoffelementen*)

Die vorangegangenen Darlegungen haben gezeigt, wie große Energieverluste zwangsläufig entstehen, wenn die Ausgangs- oder Zwischenenergie in Form von Wärme auftritt. Ganz konsequent hat zuerst WILHELM OSTWALD [*28*] 1894 postuliert, daß man deshalb elektrische aus chemischer Energie direkt ohne den Umweg über die nach dem zweiten Hauptsatz minderwertige Wärmeenergie erzeugen solle. Eine Vorrichtung, in der die bei Oxydation eines Brennstoffes anfallende Energie anstatt als Wärme überwiegend als Elektrizität anfällt, heißt Brennstoffelement; handelt es sich dabei um einen primären Energieträger wie Kohle, Erdöl oder Erdgas, so spricht man von einem *direkten*

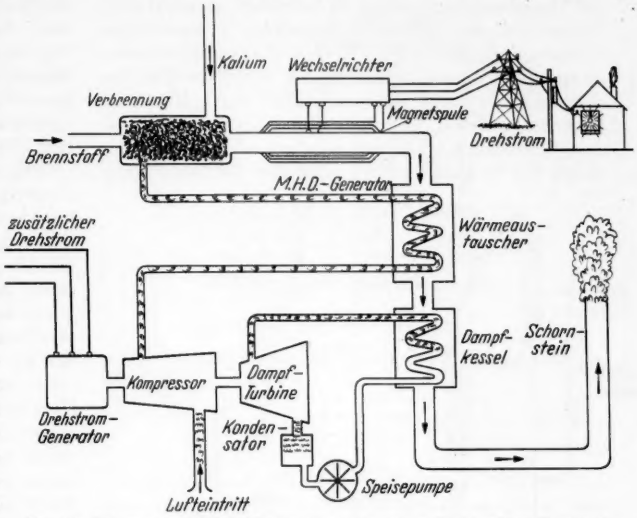



Fig. 13. Schema eines MHD-Kraftwerkes mit *offenem* Kreislauf von K-geimpfter Luft, die durch konventionelle Verbrennungswärme erhitzt wird. (Nach ST. WAY WESTINGHOUSE [*3*])

Brennstoffelement. BISCHOFF, JUSTI und SPENGLER [*29*] haben gezeigt, daß und warum die reversible Oxydation der Kohle praktisch nicht durchführbar

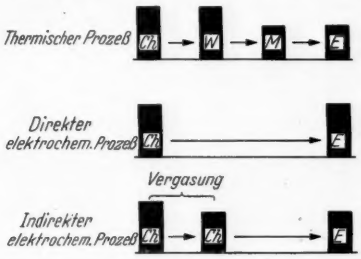



Fig. 14. Blockschema der möglichen Umwandlungen von chemischer (*Ch*) in elektrische (*E*) Energie. 1. Zeile konventionelles thermisches Kraftwerk mit Umweg über Wärme (*W*) und mechanische (*M*) Energie. 2. Zeile umweglose Nutzung der chemischen Energie primärer Energieträger wie Kohle, Erdöl, Erdgas durch das *direkte* Brennstoffelement. 3. Zeile Schema des *indirekten* Brennstoffelementes, das elektrochemisch besser geeignete sekundäre Brennstoffe „kalt verbrennt", die durch eine Energie kostende vorgelagerte Reaktion aus primären Energieträgern gebildet werden, wie z. B. $H_2$ oder Alkohole

ist; die elektrochemische Nutzung von Erdöl und Erdgas dagegen erscheint neuerdings aussichtsreich, ist aber erst im Laboratoriumsstadium. Wir beschränken uns daher hier auf sog. *indirekte* Brennstoffelemente, die besonders geeignete Brennstoffe verarbeiten, welche aus den primären Brennstoffen durch vorgelagerte Energie verbrauchende Reaktionen hergestellt werden müssen [*30*]. Dementsprechend zeigt das Blockschema der Fig. 14 in der ersten Zeile die Energieumwandlungs-Verhältnisse im konventionellen thermischen Kraftwerk, in der zweiten Zeile die des (nicht

*) Vgl. hierzu die zusammenfassende Darstellung von JUSTI und WINSEL [*36*].

realisierbaren) direkten Brennstoffelementes und in der dritten Zeile die des direkten Elementes; dabei bedeutet *Ch* die chemische, *M* die mechanische, *E* die elektrische und *W* die Wärmeenergie.

Wegen ihrer großen Reaktionsgeschwindigkeit und leichten Ionisierbarkeit sind besonders gasförmige Brennstoffe geeignet; wünscht man Brenngaselemente bei Umgebungstemperatur zu betreiben, so wählt man Wasserstoff, der zudem den Vorteil bietet, bei völliger Verbrennung gemäß $H_2 + {}^1/_2\, O_2 = H_2O$ als Reaktionsendprodukt Wasser zu liefern, das weder die Elektroden noch den Elektrolyten verdirbt. $H_2/O_2$-Knallgaselemente werden zwischen Zimmertemperatur bis 250° C betrieben bei Drucken zwischen Atomsphärendruck bis 50 Atm. Fig. 15 zeigt das Betriebsschema

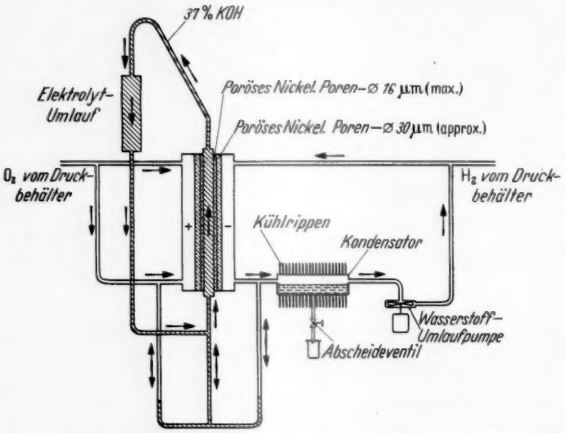



Fig. 15. Betriebsschema der Baconschen Hochdruck-Knallgas-Zelle mit porösen Nickel-Gasdiffusionselektroden. Links $O_2$-, rechts $H_2$-Elektrode mit $H_2$-Zirkulation, bei der der als Reaktionsprodukt der kalten Verbrennung entstehende Wasserdampf durch Kondensation entfernt wird. Leerlaufspannung etwa 1,1 V, Stromdichte $i_{max}$ 800 mA/cm², Betriebstemperatur 200 ... 250° C, Betriebsdruck 20 ... 50 atü. (Nach F.T. Bacon [*31*])

der Mitteltemperatur-Hochdruck-Knallgaszelle, die F.T. Bacon [*31*] in Cambridge mit Unterstützung der Britischen Regierung entwickelt hat. Beide Elektroden sind aus Carbonylnickel-Pulver gesintert, und ihre Poren bieten Gelegenheit für die Bildung von Menisken des Elektrolyten (KOH) mit dem $H_2$ bzw. $O_2$. Nur in der Dreiphasengrenze, wo diese Menisken die metallische Porenwand berühren, ist der geometrische Ort der Entstehung der Urspannung und damit des elektrischen Stromes. Die Stromdichte ist proportional der Anzahl der je Quadratzentimeter und Sekunden reagierenden Ionen, also ein reaktionskinetisches Problem. Namentlich bei niedrigen Temperaturen kann die Reaktion nur über Komplexe wie $H_{ads}$ und $O_{2,\,ads}$ vor sich gehen, weshalb die Porenwände eine geeignete starke katalytische Aktivität aufweisen müssen. Das verwendete Nickelpulver wird erst oberhalb 200° C genügend aktiv, und der hierdurch bedingte hohe Dampfdruck der Lauge verlangt einen Gesamtbetriebsdruck bis zu 50 Atm. Durch komplizierte elektronische Mechanismen müssen Temperatur und Drucke genau geregelt werden, letztere auf einige ${}^1/_{100}$ Atm, damit nicht die energieerzeugenden Menisken weggeblasen werden. Das Reaktionsprodukt $H_2O$ bildet sich vorzugsweise in den Poren der Wasserstoffelektrode; deshalb wird der $H_2$ durch eine besondere Umlaufpumpe dauernd zirkuliert und das Reaktionswasser in einem Kondensator ausgeschieden.

Da ein Mol $6 \cdot 10^{23}$ *n*-wertige Ionen mit je $n \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Amp · sec Ladung enthält, wird bei der Umsetzung dieser Menge die Ladung $n \cdot 96494$ Amp · sec transportiert. Aus der Verbrennungswärme berechnet man die Urspannung zu 1,23 V, so daß bei der elektrochemischen Entstehung von 1 Mol $H_2O = 18$ g maximal 240000 W · sec entstehen bzw. 270 g/kWh. Fig. 10 in [*36*] zeigte eine Photographie der 1960 der Öffentlichkeit vorgeführten 40-zelligen Bacon-Knallgaszelle, die 5 kW Höchstlast mit einem Wirkungsgrad zu liefern vermag, der bei geringen Stromdichten über 70% beträgt.

Die Deutsche Arbeitsgemeinschaft für Brennstoffelemente hatte sich unabhängig von dieser Entwicklung vor einem Jahrzehnt die Aufgabe gestellt, ein indirektes Brennstoffelement zu entwickeln, das schon bei Umgebungstemperatur und niedrigem Betriebsdruck ähnlich große Energiedichten und Wirkungsgrade liefert. Nach den obigen Darlegungen ist es verständlich, daß eine solche Aufgabe nur mit höchst aktiven Katalysatoren verwirklicht werden kann, die zudem extrem vergiftungsfest sein müssen. Der beste Hydrierungskatalysator der organischen Chemie ist bekanntlich das pulverförmige Raney-Ni, das entsteht, wenn man aus einer Legierung von Ni mit einem inaktiven unedleren Metall wie z. B. Al letzteres durch Kochen in Lauge herauslöst. Solches Raney-Ni ist derart aktiv, daß es in Luft sofort aufglüht, verliert aber diese Aktivität, wenn man es zu kompaktem Ni verpreßt. Nach unserem Prinzip der Doppelskelett-Katalysator-(„DSK"-)Elektrode kann man die hohe Aktivität des Raney-Pulvers mit der mechanischen Festigkeit und elektrischen Leitfähigkeit des kompakten Ni vereinen, indem man die Raney-Legierung geeigneter Korngröße mit einer passenden Menge Carbonyl-Ni etwas größeren Korndurchmessers vermischt, preßt, sintert und dann das Al auslaugt; man erhält so ein Stützskelett aus gewöhnlichem Ni, in dessen Poren der Katalysator als Mikroskelett fest eingebettet ist. Durch technologische Kunstgriffe kann man erreichen, daß die verbleibenden Poren fast alle den vorgegebenen Durchmesser besitzen und somit für einen bestimmten Betriebsdruck die Bildung von Menisken ermöglichen. Mehrere 100000 solcher Dreiphasengrenzen pro Quadratzentimeter geometrischer Elektrodenfläche liefern mit je einigen Mikroampere Strombeitrag Stromdichten von mehreren 100 mA/cm².

Fig. 16 zeigt die erstmalige öffentliche Vorführung der kalten Verbrennung von Knallgas 1955, Fig. 17 eine moderne 6-zellige Batterie mit DSK-Elektroden in Kunststoffgehäuse, die Verunreinigungen der Brenngase automatisch ausscheidet; sie ist nicht nur deshalb interessant, sondern auch, weil sie überhaupt keinen Durchsatz von elektrochemisch ungenutztem Gas mehr aufweist. Mit einer Batterie dieses Typus wurde ein Dauerversuch begonnen, bei dem die Batterie mit 30 bis 50 mA/cm² Dauerlast bei 40° C im ersten Versuchsjahr an 300 Amp · h/cm² spezifische Ladung lieferte, ohne daß sich die Charakteristik meßbar verschlechterte. Solche Kennlinien sind in dieser Zeitschrift bereits wiedergegeben [*36*]. Dort findet man auch Bilder des elektrochemisch getriebenen Traktors der Allis-Chalmers Mfg. Co, bei dem

1008 Gaselemente das Fahrzeug über einen 20 PS-Motor geräusch- und geruchlos antreiben, wobei 32% Wirkungsgrad gemessen wurden. — Seitdem ist als erste industriell hergestellte Batterie ein Modell erschienen, das bei Umgebungstemperatur und Niederdruck bei Speisung mit $H_2$ und $O_2$ dauernd rund 500 W liefern kann; es verwendet die von K. KORDESCH [32] entwickelten und perfektionierten Elektroden aus besonders ausgesuchten Kohlen, die hydrophobiert und mit Katalysatoren imprägniert sind.

Natürlich steht das hohe Gewicht der Stahlflaschen für komprimierte Gase der allgemeinen Einführung eines solchen elektrochemischen Antriebes von Kraftfahrzeugen entgegen. Deshalb haben wir [33] uns auch mit der Möglichkeit beschäftigt, indirekte Brennstoffelemente für flüssige Brennstoffe zu entwickeln. Ein schon erfolgreich begangener Weg besteht darin, daß man den wasserlöslichen Brennstoff wie z.B. Methanol oder Äthylenglykol im Elektrolyten (KOH) löst; unsere hochaktiven Nickel-DSK-Elektroden haben die Fähigkeit, den Brennstoff zu dehydrieren und mit den abgespaltenen H-Atomen als Wasserstoffelektroden zu fungieren. Ein besonderer Vorteil ist hierbei, daß die elektrochemische Umsetzung bei Fortfall einer $H_2$-Zufuhr an einer Zweiphasengrenze ohne Bildung der früher erwähnten Menisken stattfinden kann. Deshalb konnten auf diese Weise ebenfalls riesige Stromdichten erzielt werden, etwa 800 mA/cm² bei 80° C Betriebstemperatur. Soweit sich hierbei andere Reaktionsprodukte als $H_2O$ bilden, verderben sie natürlich zunächst die Elektroden und den Elektrolyten. Auf diese mehr chemischen Schwierigkeiten kann bei der gegebenen Kürze nicht eingegangen werden [34]. Diese „dissolved fuel fuel cell" nach JUSTI und WINSEL gilt in den USA als aussichtsreichster Favorit unter den verschiedenen Typen von Brennstoffelementen: man schätzt, daß sich von rund 100 Gruppen etwa 80 mit den chemischen Einzelheiten und der technischen Entwicklung dieses Typus beschäftigen.

Als dritter wichtiger Typ von Brennstoffelementen seien die Zellen mit „semifestem" Elektrolyten erwähnt, die bei etwa 650 bis 800° C betrieben werden. Der semifeste Elektrolyt besteht aus einer porösen Scheibe z.B. von Magnesiumoxyd, in dessen Poren sich ein schmelzflüssiger Elektrolyt befindet, der vorzugsweise aus einem Eutektikum von Alkalicarbonaten besteht. Solche Zellen, wie sie in Holland von BROERS und KETELAAR [35], in England von CHAMBERS und TANTRAM [37] entwickelt worden sind, können mit Kohlenwasserstoffen wie z.B. CO betrieben werden, wobei sie Stromdichten bis zu 50 mA/cm² erreichen [36]. Vielleicht kann man mit diesem Zellentypus auch die große Aufgabe lösen, die riesigen Mengen von Erdgas elektrochemisch zu nutzen, die gegenwärtig einfach abgefackelt werden.

Brenngaselemente bieten noch viele neue technische Möglichkeiten, z.B. für die Speicherung von Überschußstrom; dazu sei auf die Literatur [30], [36] verwiesen.

### 5. Thermoelektrische und thermionische Umwandlung von Atomwärme in elektrische Energie

Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Umwandlung thermischer in hochwertige Energie um so wirkungsvoller, je heißer die Wärmequelle ist; leider wird aber mit steigender Temperatur die Anzahl der verwendbaren Werkstoffe immer geringer, und gerade die hitzbeständigen keramischen Materialien sind bekannt durch ihre geringe Duktilität, die eine mechanische Beanspruchung in dynamisch beanspruchten Generatoren ausschließen. Insofern bieten sich die Methoden der Höheren Energieumwandlung, insbesondere der

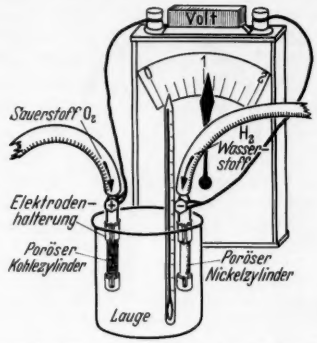



Fig. 16. Erstmalige Vorführung der „kalten Verbrennung" von $H_2$ (rechts) und $O_2$ (links) bei Umgebungstemperatur durch JUSTI, RECKERT und WINSEL [5] 1955. Elektrolyt: 6n-KOH. Das Voltmeter zeigt 1,13 V, entsprechend 92% der idealen Urspannung 1,23 V bzw. 92% statischem Wirkungsgrad

thermoelektrischen und thermionischen Verfahren an, auch wenn man solche mechanisch beweglichen Teile nicht aus anderen Gründen vermeiden möchte, wie

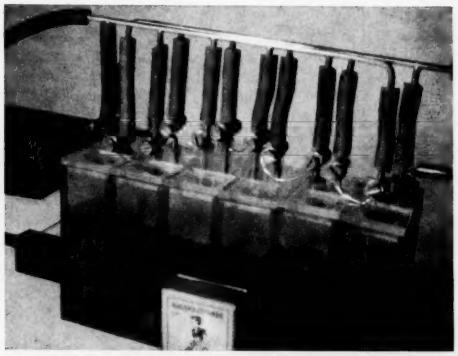


Fig. 17. Moderne 6-zellige Knallgas-Batterie für Niederdruck und Umgebungstemperatur nach JUSTI und WINSEL; DSK-Elektroden in Plexiglasgehäuse. Leerlaufspannung 6 × 1,13 V. Eine Batterie dieses Typus läuft in pausenlosem Betrieb mit 30 ... 50 mA/cm² spezifischer Dauerlast über 1 Jahr ohne Verschlechterung der Charakteristik, nach Lieferung von etwa 300 Amp · h/cm² spezifischer Ladung. Zum Größenvergleich Streichholzschachtel

z.B. in militärischen Anlagen (U-Booten) zur Vermeidung von Geräusch, in Raketen oder Satelliten zur Vermeidung von Fehlsteuerungen.

Als Wärmequelle betrachten wir den aktuellen Sonderfall eines Atomreaktors, der ebenfalls keine beweglichen Teile aufweist. Obwohl die Atomspaltung Temperaturen bis zu $10^6$ Grad erreichen kann, ist die Austrittstemperatur des energiespendenden Heißwassers infolge technologischer Schwierigkeiten praktisch auf etwa 300° C beschränkt. Wie Fig. 18 am konkreten Beispiel eines Brennstoffelementes, bestehend aus $UO_2$ in einer Röhre aus Edelstahl oder Zirkon, erläutert, ist die schlechte Wärmeleitfähigkeit des $UO_2$ an dem verschwenderischen Temperatur-

abfall schuld, der 75% erreicht. Zwar erzielt der $UO_2$-Stab in der Achse mit 2290° fast die Schmelztemperatur des $UO_2$ (2600° C), fällt aber zu dessen Oberfläche bis auf 540° ab; infolge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen $UO_2$ und der Hülse muß zwischen beiden ein Spalt vorgesehen werden, damit sie sich gegeneinander frei bewegen

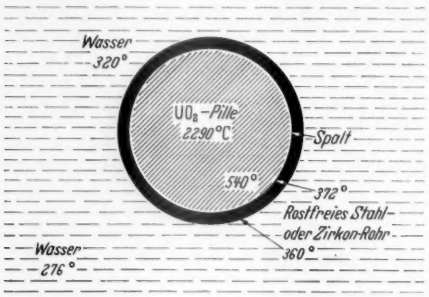



Fig. 18. Temperaturverteilung in und um ein $UO_2$-Brennstoffelement eines Atomreaktors. (Nach W. E. SHOUPP [3])

können. Dieser Spalt verursacht einen weiteren Temperaturabfall auf 372°, und ein weiterer Verlust von 12° im Füllrohr temperiert dessen Oberfläche auf

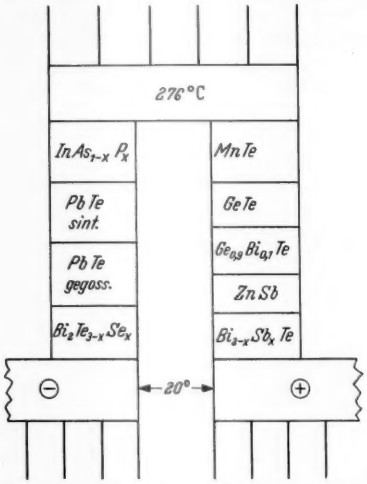



Fig. 19. Zusammengesetztes Seebeck-Thermoelement zur thermoelektrischen Stromerzeugung nach System Westinghouse. Oben heiße Lötstelle aus Cu-Blech mit Wärmeübergangsflächen auf 276° C, unten kalte Lötstellen mit Wärmeübergangsflächen auf 20° C. Der n-Schenkel ist aus vier, der p-Schenkel aus fünf verschiedenen, den betreffenden Temperaturbereichen angepaßten Halbleitern zusammengesetzt, um Wärmebeständigkeit und optimale Effektivität zu vereinen

360°; durch den endlichen Wärmeübergang gehen nochmals 40° verloren, so daß das Kühlwasser nur auf 320° aufgeheizt wird. Der Umstand, daß nicht alles Kühlwasser mit den Brennstoffbehältern in Berührung kommt, begrenzt schließlich die Durchschnittstemperatur auf nur 276° C.

Insofern wäre es vorzuziehen, die warmen Lötstellen der Thermoelemente direkt mit den Brennstoffelementen in thermischen Kontakt zu bringen, die kalten Lötstellen mit dem Moderator-Kühlwasser. Hier treten aber ähnliche Schwierigkeiten auf wie bei der starken Bestrahlung der meisten Werkstoffe, und die Strahlungsschäden sind hier um so tragischer, als ein durch sorgfältige technologische Herstellung und Dotierung optimiertes Halbleitermaterial seine mühsam gezüchtete hohe Effektivität verlieren wird. Zumindest wird die Zahl der in Betracht kommenden $p$- und $n$-Thermoelektrika sehr eingeschränkt und verlangt eine intensive weitere Forschungsarbeit.

Deshalb bevorzugt man zumindest vorläufig die indirekte Methode, die heißen Lötstellen vom Kühlwasser des Moderators, die kalten Lötstellen von einem weiteren Kühlwasserkreis temperieren zu lassen, der infolge des geringen Wirkungsgrades der Elemente fast die gesamte Wärmelast (schätzungsweise 90%) übernimmt. Auch wenn man derart die Komplikationen der radioaktiven Änderung der Thermoelektrika vermeidet, bleiben noch genug technologische

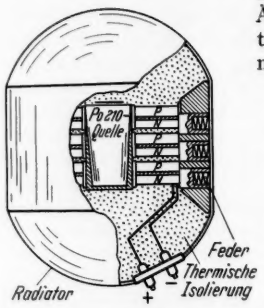



Fig. 20. Schematische Anordnung des Generators SNAP III, der die von einer starken radioaktiven Quelle (Po 210) gelieferte Wärme mittels Thermoelementen in elektrische Energie (5,3 W bei 2,8 V) umwandelt. Wirkungsgrad 5,5%. (Nach E. W. BOLLMEIER [6])

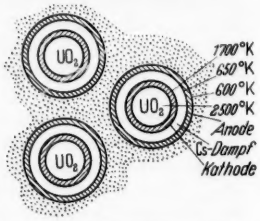



Fig. 21. Konzentrische Anordnung von $UO_2$-Brennstoffelementen und diese umgebenden hohlzylindrischen thermionischen Dioden mit Cs-Atmosphäre in einem Atomreaktor. (Nach V. C. WILSON [3], S. 99)

Schwierigkeiten bei der Konstruktion praktisch brauchbarer Seebeck-Elemente. Sie bestehen in der Erfüllung der unter 3.1 erwähnten Dotierungsbedingungen nach JUSTI-SCHOTTKY [18] oder JOFFE [19], die ein optimales Kompromiß in der Herabsetzung der Thermokraft $\alpha$ zugunsten einer großen elektrischen Leitfähigkeit $\sigma$ und geringen thermischen Leitfähigkeit $\varkappa$ beinhalten, um eine maximale Effektivität $z = \alpha^2\sigma/\varkappa$ zu erzielen. Weil sich eine solche Optimierung nur in einem beschränkten Temperaturbereich erzielen läßt und zudem die für Zwecke der elektrothermischen Kühlung (vgl. 3.2) entwickelten Werkstoffe des $Bi_2Te_3$-Typus Temperaturen oberhalb von 150° C nicht länger aushalten, muß man Thermoelemente für einen größeren Temperaturunterschied der Lötstellen, z. B. 600 bis 20° C, aus einer Vielzahl einzelner Werkstoffe zusammensetzen, wie es Fig. 19 zeigt. Ähnliche Elemente von Westinghouse werden in den bekannten Generatoren SNAP III (Fig. 20) verwendet, die als Wärmequelle ein abgeschirmtes starkes radioaktives Präparat wie Kobalt 60 enthalten und über etwa 1 Jahr eine elektrische Leistung von 5,3 W bei einer Wärmeverlustleistung von 96 W ergeben; solche Stromquellen werden z. B. in der Arktis verwendet, wobei der Wirkungsgrad von sekundärer Bedeutung ist (E. W. BOLLMEIER [6]).

Solchen Strahlungsschäden sind „Vakuumthermoelemente" wohl weniger ausgesetzt, und so hat z. B. V. C. WILSON ([3], S. 106) genauere Pläne ausgearbeitet, wie man die oberhalb von rund 300° C anfallende Atomwärme thermionisch ausnutzen könnte. Fig. 21 zeigt, wie die $UO_2$-Stäbe in doppelwandigen Röhren

eingeschlossen werden, wobei der Mantelraum mit dem die Raumladung vermindernden Cs-Dampf gefüllt wird (vgl. 3.3). Dabei wirkt das Innenrohr als durch Spaltprozesse erhitzte Glühkathode und das Außenrohr als Anode, die durch das Kühlwasser temperiert wird, dessen Wärmeinhalt anschließend durch einen Turbogenerator oder Thermoelemente in elektrische Energie umgewandelt wird, wie es die nächste Fig. 22 schematisiert. Gelingt es, durch die Diode etwa 200 W/cm² Wärme in das Kühlwasser durchzusetzen, so erscheint es möglich, mit einer solchen thermionischen Aufstockung („topper") 30% Wirkungsgrad zu erzielen; wenn dann die restlichen 70% turboelektrisch ebenfalls zu 30% ausgenutzt werden, so erhält man insgesamt einen Wirkungsgrad von $0{,}30 + 0{,}70 \cdot 0{,}30 = 51\,\%$.

An solchen Projekten wird ernsthaft für militärische Zwecke gearbeitet; durch ein solches Stufensystem könnte man z.B. U-Boote mit akzeptablem Wirkungsgrad und völlig geräuschlos durch Atomwärme antreiben. Andererseits entsprechen solche Aggregate den Wünschen der Satelliten-Technik insofern, als die Vermeidung rotierender Energieumformer die Steuerungsaufgaben erheblich erleichtert, wie bereits angedeutet.

### 6. Energiespeicherung und Photosynthese. Schlußbemerkungen

Die hier angeführten Beispiele für höhere Energieumwandlung erschöpfen das Thema keineswegs; denn will man $n$ verschiedene Energiearten ineinander umwandeln, so kann man Anfangs- und Endenergie in einer quadratischen Matrix anordnen, die offenbar $n^2 - n$-Möglichkeiten enthält, wie sie z.B. J.H. FISHER ([3], S. 17ff., insbes. Fig. 2) dargestellt hat. Hierzu tritt aber noch die weitere eminent wichtige Aufgabe, gewonnene Energie an geeignete Energieträger zu binden, wie wir sie bisher in der Natur als Kohle, Erdöl, Holz, Erdgas usw. vorgefunden haben. Von allen denkbaren Methoden beansprucht besonders die Photosynthese unsere Aufmerksamkeit, weil sie die auf der Erde am häufigsten vorkommende chemische Reaktion ist und weil deren Produkte die Energiequelle für fast sämtliche Lebensvorgänge darstellt. In der Photosynthese werden mit Hilfe des sichtbaren Lichtes aus $CO_2$ und $H_2O$ energiereiche Kohlenhydrate $|CH_2O|$ gebildet: $CO_2 + 2\,H_2O \rightarrow |CH_2O| + H_2O + O_2$. Es wird also Lichtenergie in freie chemische Energie transformiert. Hierbei ist der Wirkungsgrad mit 40 bis 90% außergewöhnlich groß.

Man unterscheidet beim Mechanismus der Photosynthese zwischen den Primär- und den Sekundärvorgängen. In den Primärvorgängen wird die Lichtenergie in freie chemische Energie umgesetzt, und zwar durch Spaltung von $H_2O$ in ein oxydiertes Produkt wie gasförmigen $O_2$ und ein reduziertes Produkt (H). Dieser Vorgang wird durch das vom Licht angeregte Chlorophyll in noch unbekannter Weise sensibilisiert. In den Sekundärvorgängen wird mit Hilfe von (H) $CO_2$ zu $|CH_2O|$ reduziert. Die Untersuchung dieser Sekundärprozesse gehört in den Bereich des Biochemikers.

$$h\nu \longrightarrow \mathrm{Chl} - - - (H_2O) \begin{cases} (O) \nearrow O_2 \\ (H) \begin{cases} \nearrow CO_2 \\ \searrow |CH_2O| \end{cases} \end{cases}$$

Da die Sekundärvorgänge relativ langsam verlaufen, sind sie zunächst untersucht worden, insbesondere in den USA. Um die sehr schnell verlaufenden Primärreaktionen erfassen zu können, haben H.T. WITT u. Mitarb. in Marburg [38] empfindliche lichtimpulsphotometrische Methoden entwickelt. Mit diesen Meßverfahren kann man an Hand von kurzzeitigen Absorptionsänderungen im Primärprozeß eine Reihe von Teilvorgängen, unter anderem die etwa $10^{-6}$ bis $10^{-2}$ sec dauernden Reaktionen am Chlorophyll erfassen. Um diese Teilreaktion identifizieren und die beteiligten chemischen Produkte angeben zu können, werden die Vorgänge in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern wie der Wellenlänge, Zeit, Temperatur, $p_H$-Wert, Lichtintensität, Lichtdauer, Aggregatzustand usw. untersucht. Außerdem versuchen WITT u. Mitarb. durch reversible chemische Eingriffe (Extraktion und Rekondensation) und durch

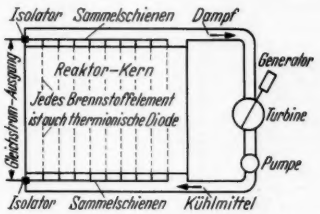



Fig. 22. Schematische Anordnung einer dualen Atomkraftanlage mit thermionischen Dioden zur Ausnutzung des höheren und mit konventionellem Turbogenerator zur Ausnutzung des niederen Wärmegefälles. (Nach V.C. WILSON [3], S. 99)

Kopplung mit bekannten chemischen Systemen (Redoxsysteme, paramagnetische Gase usw.) den Aufbau dieses so leistungsfähigen Reaktionssystemes der Natur zu ergründen.

In diesem Zusammenhang müssen auch die interessanten Versuche von L. J. HEIDT ([9], S. 275—280) im Massachusetts Institute of Technology (M.I.T.) erwähnt werden, die Lichtenergie zur Photolyse von Wasser zu benutzen. Versetzt man das Wasser mit Cerperchlorat und Perchlorsäure und strahlt in diese Lösung von $H_2O$, $Ce^{+3}$, $ClO_4$ und $H^+$ ultraviolettes Licht ein, so werden diese Strahlen durch das $Ce^{+3}$ absorbiert und reduzieren das $H_2O$ zu Wasserstoffgas, bis das hierbei gebildete $Ce^{+4}$ einen merklichen Anteil des Sonnenlichtes absorbiert, wonach auch etwas Sauerstoff gebildet wird. Die Knallgasbildung ist bei 65° C auch in Stunden noch sehr gering, nimmt aber oberhalb von 85° C zu. Die erreichbaren Wirkungsgrade sind noch nicht ermutigend, insbesondere die Notwendigkeit, nur kurzwelliges Licht ausnutzen zu können, bedeutet eine schwerwiegende praktische Einschränkung.

Trotzdem sollte man auf allen angedeuteten Wegen weiter experimentieren, um durch höhere Energieumwandlung rechtzeitig die zukünftige Energieversorgung der Menschheit bestmöglich zu sichern.

### Literatur

[1] DARWIN, CHARLES: Die nächste Million Jahre. Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn 1955. — [2] LÖBL, O.: Bulletin des SEV 1959, Nr. 18; — Energiewirtsch. Tagesfr. **10**, Nr. 89/90, 241 (1960/61). — [3] Proc. of a Seminar on Advanced Energy Sources and Conversion Techniques, 1958, Vol. I, US Dept. of Commerce. O. T. S. No: P. O. 151461. — [4] New Methods of Power Generation. Res. Lab. Westinghouse El. Corp., Pittsburgh March 16, 1960.

Techn. Inform. Services Dept., Gateway Center, Pittsburgh, Penns. [5] JUSTI, E.: Die zukünftige Energieversorgung der Menschheit. Jahrb. d. Akad. d. Wiss. u. d. Lit. Mainz, S. 200ff. Wiesbaden: F. Steiner 1955; Wiesbaden u. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1960; — VIK-Mitt. 1957, Nr. 4. — [6] Direct Conversion of Heat to Electricity. Hrsg. v. J. KAYE u. J. A. WELSH. New York: J. Wiley & Sons 1960. — [7] EGLI, P. H.: Thermoelectricity. New York: J. Wiley & Sons 1960. — [8] SCHOTTKY, W.: Z. techn. Phys. **11**, 458 (1930); — Z. Physik **31**, 913 (1930); — LANGE, B.: Die Photoelemente und ihre Anwendung. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1936; — Z. Physik **31**, 139 (1930). — [9] Proc. World Symp. on Appl. Solar Energy. Menlo Park, Cal.: Stanford Res. Inst. 1955. — [10] CHAPIN, D. M., C. S. FULLER u. G. L. PEASON: J. Appl. Physics **25**, 676 (1954). — [11] HALSTED, R. E.: J. Appl. Physics **28**, 1131 (1957). — [12] RITTNER, E. S.: Physic. Rev. **96**, 1708 (1954). — [13] GREMMELMEYER, R.: Z. Naturforsch. **10a**, 501 (1955). — [14] WIESNER, R.: Der *p-n*-Photoeffekt, in: Halbleiterprobleme III, 59—74. Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn 1956. — [15] SEEBECK, T. J.: Abh. kgl. Akad. Wiss. Berlin **1822** (3), 265. — Vgl. JUSTI, E.: Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1948. — [16] ALTENKIRCH, E.: Phys. Z. **10**, 560 (1909); **12**, 920 (1911) (vgl. auch [15]). — [17] LAUTZ, G.: Über die technische Ausnutzung der Thermokraft ..., in: Halbleiterprobleme IV. Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn 1958. — [18] JUSTI, E., u. W. SCHOTTKY: DBP 872210 (1949). — [19] JOFFE, A. F.: Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. London: Infosearch Ltd. 1957. — [20] Thermoelectric Materials and Devices. Hrsg. v. I. B. CADOFF u. E. MILLER. New York: Reinhold Publ. Corp. 1960. — [21] General Review of the Development and Co-Ordination of the Economic Social and Human Rights Programmes and Activities of the United Nations and the Specialized Agencies as a Whole, S. 299—306, United Nations Economic and Social Council E/3362/Corr. 1, 2. June 1960. — [22] JUSTI, E.: Kältetechnik **5**, 150 (1953); **12**, 126 (1960); — Kon. Vlaamse Acad. voor Wet., Lett. en Schone Kunsten vand Belgie, Kl. d. Wet., 1959. — [23] GEHLHOFF, P. O., E. JUSTI, G. LAUTZ u. M. KOHLER: Abh. Braunschw. Wiss. Ges. **2**, 149 (1950). — [24] WERNICK, J. H., S. GELLER u. K. E. BENSON: J. Phys. Chem. Solids **7**, 240 (1958); — HOCKING, E. F.: J. Phys. Chem. Solids **10**, 341 (1959). — [25] FLEISCHMANN, H., O. G. FOLBERTH u. H. PFISTER: Z. Naturforsch. **14a**, 999 (1959). — [26] HÄNLEIN, W.: Kältetechnik **12**, 137 (1960). — [27] SCHLICHTER, W.: Diss. Göttingen 1915. — [28] OSTWALD, WL.: Z. Elektrochem. **1**, 122 (1894). — [29] BISCHOFF, K., E. JUSTI u. H. SPENGLER: Abh. math.-nat. Kl. Akad. Wiss. u. Lit., Mainz 1956, Nr. 1. — [30] JUSTI, E., M. PILKUHN, W. SCHEIBE u. A. WINSEL: Abh. math.-nat. Kl. Akad. Wiss. u. Lit., Mainz 1960, Nr. 8. — [31] BACON, F. T., in: Fuel Cells, hrsg. v. J. G. YOUNG, S. 71ff. New York: Reinhold Publ. Corp. 1960. — [32] KORDESCH, K., in: Fuel Cells, hrsg. v. J. G. YOUNG, S. 11; auch Low Temperature. Hydrogen-Oxygen Fuel Cells. New York: Academic Press 1961. — [33] JUSTI, E., u. A. WINSEL: DAS 1071175 (1955); US Pat. 2,925,454; Brit. Pat. 821,688. — [34] GRÜNEBERG, G., u. H. SPENGLER: DECHEMA-Monogr. **38**, Nr. 579—599 (1961). — [35] BROERS, G. H. J., u. J. A. A. KETELAAR, in: Fuel Cells, hrsg. v. J. G. YOUNG, S. 78ff. New York: Reinhold Publ. Corp. 1960. — [36] JUSTI, E., u. A. WINSEL: Naturwissenschaften **47**, 289 (1960). — [37] CHAMBERS, H. H., u. A. D. S. TANTRAM, in: Fuel Cells, hrsg. v. G. J. YOUNG, S. 94ff. New York: Reinhold Publ. Corp. 1960. — [38] WITT, H. T., u. R. MORAW: Z. physik. Chem. **20**, 253, 283 (1959); — WITT, H. T., u. A. MÜLLER: Z. physik. Chem. **21**, 1 (1959); — Nature **189**, 944 (1961). Herrn Dozent Dr. WITT ist der Verf. für einen hier verwendeten schriftlichen Beitrag zu größtem Dank verpflichtet.

*Braunschweig, Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule*

Eingegangen am 21. März 1961

# Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

### Ein einfacher und schneller Weg zum Ultrahochvakuum

Während sich die Hochvakuumtechnik mit der Erzielung eines Gasdruckes von $10^{-6}$ oder $10^{-7}$ Torr begnügt, ist der anschließende Druckbereich von $10^{-8}$ Torr und darunter, der heute gewöhnlich als „Ultrahochvakuum" bezeichnet wird, hauptsächlich erst durch die Erfindung des „Bayard-Alpert-Ionisationsmanometers" erschlossen worden[1]). Die planmäßige Erzeugung und Aufrechterhaltung eines Gasdruckes von $10^{-8}$ bis $10^{-10}$ Torr mit den herkömmlichen Hilfsmitteln der Hochvakuumtechnik war freilich bis vor etwa 5 Jahren noch so schwierig, daß sich zunächst nur wenige Laboratorien erfolgreich damit befaßt haben[2]). Inzwischen ist aber das Interesse am Ultrahochvakuum und seinen Anwendungsmöglichkeiten so angestiegen, daß sich bereits eine „Ultrahochvakuumtechnik" entwickelt und daß im Zuge dieser Entwicklung von der Hochvakuumindustrie schon eine ganze Anzahl von mehr oder minder umfangreichen Apparaturen für die Erzeugung von Ultrahochvakuum angeboten werden[3]). Für Laboratoriumszwecke gedacht sind z. B. „Ultrahochvakuum-Pumpsätze" aus Glas, die sich von den üblichen Hochvakuumpumpständen dadurch unterscheiden, daß sie, etwa bei Verwendung einer Hg-Diffusionspumpe aus Glas, statt *einer* Kühlfalle zwei hintereinandergeschaltete Kühlfallen enthalten, von denen die hochvakuumseitige zusammen mit dem übrigen zu evakuierenden Teil mehrere Stunden lang auf 450° geheizt wird, bevor mit der eigentlichen Ultrahochvakuum-Evakuierung begonnen wird. Bei gründlicher Entgasung aller Metallteile kann man dann zwar auch durch Verwendung des Bayard-Alpert-Ionisationsmanometers als „Ionenpumpe" allein zu Gasdrucken von $10^{-9}$ Torr und darunter gelangen; trotzdem wird aber in den erwähnten Ultrahochvakuum-Pumpsätzen zusätzlich die langsame Verdampfung von Metallen (insbesondere von Titan), von denen bekannt ist, daß sie eine starke „Getterwirkung" haben, bzw. die Kombination einer solchen Titanverdampfung mit einer Ionenpumpe empfohlen. Solche Titangetterpumpen sind auch für die Ultrahochvakuumerzeugung in Metallbehältern vorgeschlagen worden, und schließlich sind für Metallbehälter „Doppelglocken-Pumpstände" gebaut worden, bei denen der Ultrahochvakuumraum von einer zweiten Metallglocke umgeben ist, die auf Hochvakuum gepumpt wird. Da jedenfalls alle bisher bekannten Verfahren einen mehr oder weniger großen Aufwand an Apparaten und Arbeitszeit erfordern, glaube ich, daß ein einfacherer und schnellerer Weg zum Ultrahochvakuum, den ich im folgenden kurz schildern möchte, sowohl für Laboratoriumszwecke wie auch für technische Anwendungen des Ultrahochvakuums von Vorteil sein kann.

In der elektronenmikroskopischen Präpariertechnik sind als Trägerhäutchen für die zu untersuchenden Präparate verschiedentlich dünne Schichten aus Siliziummonoxyd verwendet worden, die durch Verdampfung im Hochvakuum hergestellt werden. Bei dem Versuch, solche SiO-Schichten als Deckschichten auf sauberen Metalloberflächen zum Schutze gegen die Verunreinigung der Oberfläche durch adsorbierte Gasschichten zu verwenden, habe ich vor einiger Zeit festgestellt, daß das im Hochvakuum verdampfende Siliziummonoxyd eine ganz erstaunlich starke Getterwirkung zeigt: von dem üblichen Hochvakuum ausgehend, kann man damit Glasapparaturen — verwendet wurden überwiegend 2*l*-Kolben aus Pyrex- oder Jenaer Glas — in wenigen Minuten auf einige $10^{-9}$ Torr evakuieren, ohne daß es nötig ist, die Apparatur vorher auszuheizen. Die Verdampfung des SiO erfolgte dabei in der üblichen Weise von einer Wolframspirale aus, die im Innern des zu evakuierenden Gefäßes angebracht war; die zur Evakuierung erforderlichen Mengen an SiO waren so gering, daß die Glaswand der verwendeten Kolben noch gut durchsichtig blieb. Als zweckmäßig erwies es sich, die Zuleitungsdrähte zur Verdampfungsspirale durch starkes Glühen und schließliches Durchbrennen eines parallel zur Spirale geschalteten Hilfsglühdrahtes zu entgasen, bevor mit der Verdampfung des SiO begonnen wurde. Der Druck wurde mit Bayard-Alpert-Ionisationsmanometern gemessen, die im Innern der zu evakuierenden Röhre angebracht wurden; die Druckanzeige solcher „Einbaumanometer" unterschied sich von derjenigen der im hiesigen Labor gebauten „Anbaumanometer" der üblichen Konstruktion nur um 50%. Einige Kolben wurden ohne vorherige Ausheizung von der Pumpe abgeschmolzen; in diesen konnte der Gasdruck, der im Laufe eines Tages auf

einige $10^{-7}$ Torr anstieg, entweder mit Hilfe des Ionisationsmanometers als Ionenpumpe oder durch zusätzliche Verdampfung von geringen Mengen von SiO in wenigen Minuten wieder auf $10^{-8}$ Torr und darunter gebracht werden.

Nach den guten Erfahrungen mit Glasapparaturen wurde auch ein Versuch mit einer Metallapparatur gemacht. Hierzu wurden auf ein Eisenrohr auf beide Seiten Messingkappen aufgelötet, an denen sich außen je ein Metallschliff befand. Der eine dieser beiden Schliffe trug den Glasschliff, in den die Zuführungen zur Verdampfungsvorrichtung und zum Ionisationsmanometer eingeschmolzen waren; der andere führte — über die mit flüssiger Luft beschickte Kühlfalle — zur Hg-Diffusionspumpe aus Glas. Das Volumen des Metallbehälters betrug etwa $^3/_4$ Liter. Obwohl nun der mit der Diffusionspumpe allein erreichbare Druck in diesem Metallbehälter ungefähr um eine Zehnerpotenz höher lag als in den vorher verwendeten Glasapparaturen, gelang es auch hier, den Gasdruck durch Verdampfung von SiO auf einige $10^{-9}$ Torr zu reduzieren. Dabei zeigte sich allerdings, daß der *nach* jeder Verdampfung einsetzende Wiederanstieg des Druckes viel rascher erfolgte als in den Glasapparaturen; erst nach der Verdampfung von einigen Hundert Milligramm SiO ging der Wiederanstieg des Druckes nach jeder Teilverdampfung so langsam vor sich, daß ähnliche Verhältnisse wie bei der Evakuierung der Glasapparaturen herrschten.

Diese Beobachtungen sowie die oben erwähnten Erfahrungen mit den von der Pumpe abgeschmolzenen Glaskolben legen die Vermutung nahe, daß die beobachtete druckvermindernde Wirkung des SiO außer auf der eigentlichen Getterwirkung auch noch auf einer durch die abdeckende Wirkung der SiO-Schicht verursachten Reduktion der Gasabgabe aus den Gefäßwänden beruht.

Herrn Dipl.-Physiker A. Benninghoven danke ich für seine unermüdliche Hilfe bei der Durchführung der Messungen, Herrn G. Hodapp für die sorgfältige Erledigung der zahlreichen Glasbläserarbeiten.

*I. Physikalisches Institut der Universität zu Köln*

Fritz Kirchner

Eingegangen am 4. Juli 1961

[1]) Bayard, R.T., u. D. Alpert: Rev. Sci. Instruments **21**, 571 (1950). — [2]) Vgl. etwa den zusammenfass. Ber. des Verf. in „Physiker-Tagung München", S. 97. Mosbach: Physik-Verlag 1957. — [3]) Vgl. die im Auftrage der Fa. E. Leybolds Nachfolger, Köln, herausgegebene Zusammenstellung „Ultrahochvakuumtechnik" von H. Adam.

## Zum Verhalten von Supraleitern im Kontakt mit Normalleitern

Nach Messungen im Kältelaboratorium in Toronto von Misener u. Mitarb.[1]) ist schon lange bekannt, daß Schichten von Sn und Pb unterhalb einer gewissen Dicke (einige 1000 Å) nicht mehr supraleitend werden können, wenn sie sich auf der Oberfläche eines normalleitenden Metalldrahtes (etwa Cu und Au) befinden. Andererseits ist bekannt, daß dünne Schichten auf *isolierender Unterlage* bis herab zu einigen zehn Å Dicke supraleitend sein können[2]). Supraleiter im Kontakt mit normalem Metall werden also in der Sprungtemperatur erniedrigt. H. Meissner[3]) schließt aus Versuchen an Kontakten von Supraleitern mit einer Zwischenschicht aus normalem Metall, daß auch dieses s-leitend wird, weil supraleitende Elektronen aus dem Supraleiter eintreten. Nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung aus der Forschungsabteilung Arthur D. Little Inc., Cambridge[4]), sind dort über Ag-Schichten Pb-Schichten gedampft und untersucht worden. Auch hier ergibt sich, daß die Sprungtemperatur des Pb im Kontakt mit dem Normalleiter Ag erniedrigt wird und daß das Ag in der Berührzone selbst supraleitend wird.

Wir haben ähnliche Messungen seit einem Jahr durchgeführt an der Kombination von Cu- und Pb-Schichten. Um dem Einwand gegen die früheren Arbeiten zu begegnen, daß nämlich während und nach der Herstellung des Schichtpaketes bei Zimmertemperatur eine Diffusion der Metalle ineinander und auch Oxydation stattfinden kann, haben wir die Schichten beider Metalle im gleichen Vakuum von $10^{-6}$ mm Hg durch Aufdampfen auf eine gekühlte Quarzplatte (10,5° K) hergestellt und gemessen.

Man erhält so das ganze System im abgeschreckt kondensierten Zustand. Beide Metalle haben infolge der eingefrorenen Störung einen hohen spez. Restwiderstand von $22 \cdot 10^{-6}\,\Omega \cdot$cm. Wenn die Schichten (10 mm lang, 1 mm breit) genau übereinander gedampft werden, erhält man relativ scharfe „Sprungkurven", die unabhängig vom Meßstrom ($< 10^{-4}$ A) gefunden werden. Die daraus ermittelten erniedrigten Sprungtemperaturen $T_c$ haben wir für viele verschiedene Dicken $d_s$ der Pb-Schichten und $d_n$ der Cu-Schichten gemessen. Im ganzen zugänglichen Temperaturbereich ($>1{,}25°$ K) läßt sich die Abhängigkeit $T_c = f(d_n, d_s)$ für jeweils konstantes $d_s$ mit guter Genauigkeit durch ein Exponentialgesetz darstellen von der Form: $T_c - \vartheta = (T_0 - \vartheta)\, e^{-d_n/a}$. Darin ist $T_0$ für Pb = 7,2° K, die Wirktiefe $a$ für alle $d_s$ gleich etwa 75 Å und $\vartheta = \vartheta(d_s)$ (nur von $d_s$ abhängig) = tiefste Sprungtemperatur, die als Grenzwert mit genügend großem $d_n$ erhalten wird.

Die zugrunde liegenden Meßpunkte sollen in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden. Einige Werte für $\vartheta$ werden aus der ausgeglichenen Meßkurve entnommen und zur Darstellung der Funktion in der Tabelle angegeben.

Tabelle. *Tiefste Sprungtemperatur $\vartheta = \vartheta(d_s)$ für Cu-Dicke $d_n \to \infty$ bei verschiedenen Dicken $d_s$ der Pb-Schicht*

| $d_s$ | 90 | 100 | 200 | 400 | 800 | 1200 Å |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\vartheta = \vartheta(d_s)$ | −2,0 | 0,0 | 3,7 | 5,6 | 6,6 | 7,0 °K |

Mit diesen Werten ist $T_c = f(d_n, d_s)$ also darzustellen durch:

$$T_c = \vartheta\left(1 - e^{-\frac{d_n}{a}}\right) + 7{,}2 \cdot e^{-\frac{d_n}{a}}.$$

Es ist möglich, daß der Wert für $a$ noch etwas kleiner als 75 Å wird, wenn eine Kontrolle der bisher nach der Methode von Tolansky gemessenen Schichtdicken erfolgt sein wird. Alle Angaben beziehen sich auf die Schichtfolge: Quarzplatte—Cu—Pb. In der umgekehrten Folge Pb—Cu ergeben sich etwas abweichende Werte für $a$ und $\vartheta$. Trägt man die in der vorläufigen Mitteilung von Smith, Shapiro, Miles und Nicol[4]) zum Teil durch Extrapolation aus den kritischen Strömen entnehmbaren Sprungtemperaturen $T_c$ für die eine benutzte Pb-Dicke von 500 Å in Abhängigkeit der vier angegebenen verschiedenen Ag-Schichtdicken auf, so kann man einen Wert für die Wirktiefe $a \approx 450$ Å entnehmen. Dieser gegenüber $a = 75$ Å viel größere Wert ergibt sich deshalb, weil die Kombination Ag—Pb-Schicht bei *Zimmertemperatur* hergestellt ist. In diesem Fall ist der spez. Restwiderstand viel kleiner, die Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterstörungen geringer und die Wirktiefe im Ag deshalb größer.

Wir haben Cu-Schichten auch bei höherer Temperatur (100° C) aufgedampft, um eine Kombination mit kleinerem spez. Restwiderstand zu prüfen, und — um dem Einwand einer Diffusion zu entgehen — die nachfolgende Pb-Schicht bei 170° K erzeugt. In dieser Kombination ist der spez. Restwiderstand etwa zehnmal kleiner, und man erhält ebenfalls eine größere Wirktiefe $a = 440$ Å.

Bei solchen Messungen fällt auf, daß der Restwiderstand eines Paketes von Cu—Pb-Schichten vor Eintritt der Supraleitung größer ist, als er sich aus den Restwiderständen der gleichzeitig hergestellten Einzelschichten errechnen läßt. Die Leitfähigkeit für das Paket ist also nicht gleich der Summe der Leitfähigkeiten der Einzelschichten.

Es ist nach unseren Messungen sehr wahrscheinlich, daß eine Diffusion in der Grenzschicht der supraleitenden und normalleitenden Metalle keinen wesentlichen Einfluß in den früheren Arbeiten gehabt hat. In den Versuchen von Misener u. Mitarb. ist sicher der Restwiderstand der plattierten Drähte relativ noch kleiner gewesen, und daher sind die größeren kritischen Dicken für die supraleitenden Schichten mit Sprungpunkt $\to 0°$ K verständlich.

*Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität*

Peter Hilsch und Rudolf Hilsch

Eingegangen am 26. Juli 1961

[1]) Burton, Wilhelm u. Misener: Trans. Roy. Soc. Can. **28**, Sec. III, 65 (1934). — [2]) Buckel, W., u. R. Hilsch: Z. Physik **132**, 420 (1952). — [3]) Meissner, H.: Phys. Rev. **117**, 672 (1960). — [4]) Smith, P.H., S. Shapiro, J.L. Miles u. J. Nicol: Phys. Rev. Letters **6**, 686 (1961).

## Verzerrte Koordinationspolyeder in heteropolaren Kristallstrukturen und die elektrostatische Valenzregel von Pauling

Nach der elektrostatischen Valenzregel von Pauling[7]) soll in einer stabilen heteropolaren Kristallstruktur die Summe der Bindungsstärken ($\sum s_i$), die jedes Anion von den umgebenden Kationen erhält, von der Ladung dieses Anions kompensiert werden. Eine Bindungsstärke $s$ ist definiert $s = z/\nu$, wobei $\nu$

die Koordinationszahl eines Kations mit der Ladung $ze$ ist. $\sum s_i$ ist ein ungefähres Maß für das Potential der positiven Gitterbestandteile auf den gemeinsamen Eckpunkt ihrer Koordinationspolyeder.

In manchen Kristallstrukturen jedoch ist diese Regel nur schlecht erfüllt: die Ladung einzelner Anionen wird teils überkompensiert, teils nicht völlig ausgeglichen. Durch entsprechende Verzerrung (Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Anion-Kation-Abstände) des Gitters kann aber auch in diesen Fällen ein effektiver Ladungsausgleich zu erreichen sein, da auf diese Weise das Potential der Kationen auf das betreffende Anion verringert bzw. vergrößert wird. Diese Verzerrung läßt sich an sehr genau bestimmten Strukturen nachweisen und soll an einigen Beispielen demonstriert werden. (PAULING diskutierte nur diejenigen Deformationen, die eintreten, wenn verschiedene Koordinationspolyeder gemeinsame Kanten oder Flächen haben, wobei der Ladungsausgleich gewahrt sein kann, wie etwa im Korund, $Al_2O_3$; die Effekte sind in diesem Falle stärker ausgeprägt und daher leichter festzustellen als bei den hier gemeinten Verzerrungen.)

I. *Cummingtonit*, $(Mg_{4,05}Fe^{2+}_{2,50}Mn^{2+}_{0,17}Ca_{0,35})$ $(Si_{7,9}Al_{0,1})O_{22}(OH)_2$. Die Struktur dieser Hornblende hat GHOSE[4]) sehr genau untersucht. Die zweiwertigen Kationen verteilen sich auf vier oktaedrisch von Sauerstoffen koordinierte Punktlagen ($M_1 = M_3 = 67\%$ Mg, 33% Fe; $M_2 = 85\%$ Mg, 15% Fe; $M_4 = 75\%$ Fe, 25% Mg). Für fünf von den sieben kristallographisch verschiedenen Sauerstoffpositionen ist der Ladungsausgleich vollständig. $O_4$ jedoch ist einem Si und nur zwei $M$($M_2$ und $M_4$) koordiniert: $\sum s_i = 1{,}67$; $O_6$ gehört zu zwei Si und außerdem zum Koordinationspolyeder um $M_4$: $\sum s_i = 2{,}33$. Der Mittelwert aller $M$-O-Abstände (außer denen zum $O_4$ und $O_6$) beträgt 2,11 Å; dagegen sind $M_4$-$O_4$ = 2,04 Å und $M_2$-$O_4$ = 2,03 Å, während $M_4$-$O_6$ = 2,70 Å ist. Diese Abweichungen vom Mittelwert sind signifikant, da GHOSE als maximalen Fehler der Kation-Sauerstoff-Abstände 0,02 Å angibt. Es ist plausibel, diese Abweichungen mit dem unvollständigen Ladungsausgleich in Zusammenhang zu bringen und nicht, wie GHOSE es tut, $M_4$-$O_4$ für eine kovalente Bindung zu halten.

II. *Mirabilit*, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$[9]), und *Blödit*, $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$[10]). Wenn man die elektrostatische Valenzregel auf Salzhydrate anwenden will, muß man eine Annahme über die Ladungsverteilung in der $H_2O$-Molekel machen. Mit BERNAL und FOWLER[3]) wird eine Ladung von je $+0{,}5e$ auf den H und von $-1e$ auf dem Wassersauerstoff ($O_W$) angenommen. Um den Ladungsausgleich zu berechnen, wird die Ladung des H im umgekehrten Verhältnis der Abstände zu seinen beiden nächsten Nachbarn auf diese aufgeteilt. Im $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ sind die Wasserstoffbrückenabstände (O—H ... O) im Mittel 2,83 Å lang; dazu gehört nach dem Korrelationsdiagramm der O—H und O—H ... O-Abstände[1]) ein O—H-Abstand von ungefähr 0,97 Å. Dementsprechend erhält $O_W$ 2/3 Bindungsstärken von den beiden H, während die Akzeptorsauerstoffe der H-Bindungen je 1/6 erhalten. Die Berechnung des Ladungsausgleichs zeigt, daß die elektrostatische Valenzregel im $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ sehr gut erfüllt ist: a) jeder Sulfatsauerstoff erhält 1,5 Bindungsstärken vom S und gehört zu drei verschiedenen H-Bindungen: $\sum s_i = 1{,}5 + 3 \times 1/6 = 2$; b) vier Wassersauerstoffe gehören zu je zwei Na (die Na sind oktaedrisch von 6 $O_W$ koordiniert), zusammen mit den Bindungsstärken ihrer H ergibt dies: $\sum s_i = 2 \times 1/6 + 2/3 = 1$; c) vier $O_W$ sind jeweils nur einem Na koordiniert und fungieren außerdem als Akzeptoratome von je einer H-Bindung: $\sum s_i = 1/6 + 1/6 + 2/3 = 1$; d) zwei $O_W$ gehören zu keinem Koordinationsoktaeder um das Na, empfangen aber je zwei H-Bindungen: $\sum s_i = 2 \times 1/6 + 2/3 = 1$. Im $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ sind die beiden kristallographisch ungleichwertigen $O_W$ sowohl dem Mg als auch dem Na koordiniert: $\sum s_i = 1{,}17$. Beim $O_{W\,II}$ wird dies durch einen längeren Abstand zum Na kompensiert, Na—$O_W$ = 2,60 Å (gegenüber Na—$O_W$ = 2,43 Å im Mirabilit), während die H-Bindungen des $O_{W\,II}$ 2,90 Å lang sind. Der Abstand Na—$O_{W\,I}$ ist gleich 2,48 Å, also nicht stark verlängert, dagegen ist aber auffällig, daß die H-Bindungen des $O_{W\,I}$ mit 2,69 Å deutlich verkürzt sind. Nach dem Korrelationsdiagramm[1]) gehört zu einem O—H ... O-Abstand von 2.69 Å ein O—H-Abstand von ungefähr 1,02 Å. Es sind beim $O_{W\,I}$ demnach sowohl die Na—$O_W$, als auch die $O_W$—H-Abstände verlängert.

III. Im *Leonhardtit*, $MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$[2]), ist der Ladungsausgleich gut, die Abstände Mg—O, $O_W$ betragen 2,08 Å, die H-Bindungen sind im Mittel 2,82 Å lang. Im *Kieserit*, $MgSO_4 \cdot H_2O$[5]), ist $O_W$ zwei Mg koordiniert: $\sum s_i = 1{,}33$. Der Abstand Mg—$O_W$ ist auf 2,18 Å verlängert, die H-Bindungen sind auf 2,64 Å verkürzt.

IV. Im *Kröhnkit*, $Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$[4]), ist für $O_W$ $\sum s_i = 1{,}14$ die H-Bindungen sind auf 2,64 Å verkürzt.

V. Im $(CH_3NH_3)Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$[6]) hat $O_{W\,I}$ $\sum s_i = 1$, die H-Bindungen sind 2,79 Å lang; $O_{W\,II}$ hat $\sum s_i = 1{,}17$, die H-Bindungen sind auf 2,64 Å verkürzt.

VI. Im *Anapait*, $Ca_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$[11]), ist für $O_{W\,I}$ und $O_{W\,II}$ $\sum s_i = 1{,}29$; Fe—$O_{W\,I}$ = 2,21 Å, die H-Bindungen des $O_{W\,I}$ sind im Mittel 2,58 Å lang; Fe—$O_{W\,II}$ = 2,31 Å, die H-Bindungen des $O_{W\,II}$ sind im Mittel 2,75 Å lang. Der Phosphatsauerstoff, der zum Oktaeder um das Fe gehört, hat $\sum s_i = 1{,}83$, der Abstand Fe—O ist 2,00 Å. Gegenüber dem Fe—O-Abstand von 2,12 Å im $FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$[2]) sind das deutliche Verlängerungen bzw. Verkürzungen.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich folgern: Wenn die elektrostatische Valenzregel von einer heteropolaren Kristallstruktur schlecht erfüllt ist, wird der effektive Ladungsausgleich durch Veränderung der Kation-Anion-Abstände erreicht; es ist in solchen Fällen nicht richtig, aus den Unterschieden dieser Abstände auf kovalente Bindungen zu schließen. Die Länge und damit auch die Stärke der H-Bindung, die ein $O_W$ bildet, hängt von der $\sum s_i$ ab, die es erhält. Ist $\sum s_i = 1$ so ist $O_W$—H ... O ≈ 2,85 ± 0,10 Å; ist $\sum s_i$ deutlich größer, so verkürzen sich die H-Bindungslängen auf ≈ 2,65 ± 0,05 Å, falls der effektive Ladungsausgleich nicht durch einen größeren Abstand vom Kation zum $O_W$ erreicht wird. 2,85 Å entsprechen etwa dem Durchmesser eines $O^{2-}$ nach PAULING[7]) ($r_{O^{2-}}$ = 2,80 Å), 2,65 Å ist deutlich kürzer.

*Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, Lotzestraße 16—18 (Direktor: Prof. Dr.* J. ZEMANN)

WERNER H. BAUR

Eingegangen am 12. Juli 1961

[1]) ATOJI, M., u. R. E. RUNDLE: J. Chem. Physics **29**, 1306 (1958). — [2]) BAUR, W. H.: Naturwissenschaften **47**, 467 (1960) und bisher unveröffentlichte Ergebnisse. — [3]) BERNAL, J. D., u. R. H. FOWLER: J. Chem. Physics **1**, 515 (1933). — [4]) GHOSE, S.: Acta crystallogr. **14**, 622 (1961). — [5]) LEONHARDT, J., u. R. WEISS: Naturwissenschaften **44**, 338 (1957). — [6]) OKAYA, Y., M. S. AHMED, R. PEPINSKY u. V. VAND: Z. Kristallogr. **109**, 367 (1957). — [7]) PAULING, L.: The Nature of the Chemical Bond. Ithaca 1960. — [8]) RAMA RAO, B.: Acta crystallogr. **14**, 738 (1961). — [9]) RUBEN, H. W., D. H. TEMPLETON, R. D. ROSENSTEIN u. J. OLOVSSON: J. Amer. Chem. Soc. **83**, 820 (1961). — [10]) RUMANOWA, J. M., u. G. J. MALIZKAJA: Kristallografija **4**, 510 (1959). — [11]) RUMANOWA, J. M., u. M. N. SNAMJENSKAJA: Kristallografija **5**, 681 (1960).

## Benstonit, $Ca_7Ba_6(CO_3)_{13}$, ein neues Mineral

Im Baryttagebau in Hot Spring County, Arkansas, kommt als Spaltenfüllung neben Quarz, Baryt und Calcit reichlich ein Barium-Calciumkarbonat[1]) vor, welches ein neues Mineral ist. Ich möchte es zu Ehren von Mr. O. J. BENSTON, ore dressing metallurgist, Malvern, Arkansas, Benstonit nennen.

Benstonit bildet weiße bis elfenbeinfarbige spätige Massen mit einer Korngröße bis zu 1 cm. Die Spaltbarkeit ist rhomboedrisch. Die Polardistanz der Normalen auf die Spaltrhomboederflächen wurde an zwei Spaltstücken zu 44,7 bzw. 44,3° gemessen. Die Härte liegt zwischen 3 und 4. Die Dichte nach der Pyknometermethode beträgt $\varrho = 3{,}59_6$ g/cm³. Das Mineral ist optisch einachsig negativ. Die Hauptbrechungsindizes wurden für NaD-Licht mit der Immersionsmethode bestimmt: $n_\omega = 1{,}690_5 \pm 0{,}0005$, $n_\varepsilon = 1{,}527 \pm 0{,}001$.

Die chemische Analyse wurde an möglichst sorgfältig ausgesuchtem Material ausgeführt. Es ergab sich in Gewichtsprozenten:

| $CO_2$ | BaO | SrO | CaO | MgO | MnO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 31,35 | 43,05 | 4,02 | 19,52 | 1,69 | 0,35 | 99,98 |

Bei der röntgenographischen Untersuchung des Analysenpulvers wurde neben den Linien des Benstonits die stärkste Linie des Calcits beobachtet. Es ist also mit einem geringen Überschuß an $CaCO_3$ in der Analyse zu rechnen.

Weissenberg-Aufnahmen (Cu-Strahlung, Ni-Filter) um [00.1] der nullten bis zweiten Schichtlinie ergeben die Laue-Symmetrie $C_{3i} - \bar{3}$. Die systematischen Auslöschungen führen auf die Raumgruppen $C_3^4 - R3$ oder $C_{3i}^2 - R\bar{3}$. Die Gitterkonstanten sind: $a_0 = 18{,}28 \pm 0{,}01$ Å und $c_0 = 8{,}67 \pm 0{,}02$ Å. Die stärksten Reflexe weisen auf eine Pseudozelle mit $a_0' = a_0/\sqrt{13} = 5{,}07$ Å und $c_0' = c_0$. Zwei dieser Pseudozellen in der $c_0$-Richtung

übereinander ($2c_0 = 17{,}34$ Å) sind in ihren Gesamtabmessungen sehr ähnlich der Elementarzelle des Calcits, dessen Gitterkonstanten $a_0 = 4{,}990$ Å und $c_0 = 17{,}06$ Å [2]) betragen und der in dieser Zelle einen Inhalt von $6(CaCO_3)$ besitzt.

Die chemische Analyse führt zu der Formel $(Ca, Mg, Mn)_{7,419}(Ba, Sr)_6(CO_3)_{13,419}$. Da das Analysenpulver eine geringe Menge freies $CaCO_3$ (Calcit) enthält, ist anzunehmen, daß die wirkliche Formel $(Ca, Mg, Mn)_7(Ba, Sr)_6(CO_3)_{13}$ ist. Dies erscheint auch durch die Pseudozellenbeziehung äußerst wahrscheinlich. Es müßten 2,23 Gew.-% freies $CaCO_3$ im Analysenpulver vorhanden sein, was im Einklang mit der beobachteten Intensität der stärksten Calcitlinie steht. Im einzelnen lautet dann die Formel:

$$(Ca_{0,874}Mg_{0,113}Mn_{0,013})_7(Ba_{0,879}Sr_{0,121})_6(CO_3)_{13}.$$

Hiervon müssen drei Einheiten in der hexagonalen Elementarzelle enthalten sein. Dann berechnet sich die Dichte $\varrho_{ber} = 3{,}648$ g/cm³, die mit der experimentellen Dichte von $\varrho_{exp} = 3{,}596$ g/cm³ befriedigend übereinstimmt.

Da die $CO_3$-Gruppen kein Symmetriezentrum besitzen, ist wegen der möglichen Punktlagen $C_3^4 - R3$ die wahrscheinliche Raumgruppe.

Mr. O. J. Benston machte mich auf das Mineral aufmerksam und stellte das Material für die Untersuchung zur Verfügung.

*Mineralogisch-Petrographisches Institut (Direktor: Prof. Dr. C. W. Correns) und Mineralogisch-Kristallographisches Institut (Direktor: Prof. Dr. J. Zemann) der Universität, Göttingen*

Friedrich Lippmann*)

Eingegangen am 25. Mai 1961

*) Jetzige Anschrift: Dortmund, Grabbeplatz 12.

[1]) Lippmann, F.: Fortschr. Mineral. 39, 81 (1961). — [2]) Goldsmith, J. R., u. D. L. Graf: Amer. Mineralogist 43, 84 (1958).

### Änderung der katalytischen Aktivität des Silbers für den $H_2O_2$-Zerfall durch Erhitzen im Vakuum

In einer früheren Arbeit[1]) wurde festgestellt, daß chemisorbierter bzw. gelöster Sauerstoff die katalytische Aktivität des Silbers verändert. Die hier mitgeteilten Untersuchungen befassen sich mit dem Einfluß einer Behandlung im Hochvakuum. Beim Eintauchen einer Silberplatte in eine Wasserstoffperoxyd-Lösung wird Sauerstoff entwickelt. Die bei 36° C aus einer 0,5%igen Wasserstoffperoxyd-Lösung entwickelte Sauerstoffmenge wurde in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

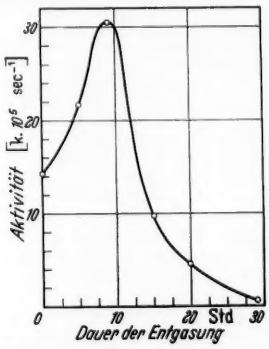



Fig. 1. Aktivität (Geschwindigkeitskonstante) als Funktion der Entgasungsdauer

Der Ausgangszustand der Silberplatte war durch eine mehrstündige Temperung in Luft, die zu einer konstanten katalytischen Aktivität führte, festgelegt[1]). Durch mehrstündiges Erhitzen auf 180° C im Hochvakuum konnte die katalytische Aktivität des Silbers sukzessive verändert werden. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds entsprach unter diesen Bedingungen einer Reaktion erster Ordnung.

Aus Fig. 1, in der die für diesen Reaktionstyp ermittelten Geschwindigkeitskonstanten über der Behandlungszeit im Vakuum aufgetragen sind, wird ersichtlich, daß die Zerfallsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Silberoberfläche ein Maximum durchläuft. Die Anwesenheit von chemisorbiertem Sauerstoff ist offensichtlich eine Voraussetzung für die katalytische Wirksamkeit des Silbers. Darauf weist auch die Tatsache hin, daß die durch langdauerndes Erhitzen im Vakuum inaktivierten Platten im Verlauf der $H_2O_2$-Zersetzung wieder aktiviert werden.

Die Untersuchungen werden zur Klärung der beschriebenen Erscheinungen fortgesetzt.

*Physikalisch-mathematische Fakultät der Staats-Universität, Sofia*

G. Bliznakov und O. Peschev

Eingegangen am 31. Mai 1961

[1]) Bliznakov, G., u. O. Peschev: Jb. Univ. Sofia 54, 165 (1959/60).

### Zur Spaltung der Peptidbindung mit Hilfe von Kationenaustauschern

Die Methodik des hydrolytischen Abbaus der Peptide und Proteine zu Aminosäuren ist von grundsätzlicher Bedeutung für die Analytik der eiweißartig aufgebauten Stoffe; meist bedient man sich hierzu der sauren Hydrolyse in homogener Phase mittels Mineralsäuren. Die wesentlichsten Nachteile dieser Methodik sind:

a) Die Hydrolysate müssen bisweilen durch Elektrodialyse oder mittels Ionenaustauscher von anorganischen Salzen befreit werden, ehe sie zur papierchromatographischen Analyse verwendet werden können.

b) Häufig tritt ein erheblicher Verlust, vor allem an aromatischen Aminosäuren und an Oxyaminosäuren auf, besonders wenn gleichzeitig Zucker oder Glyceride vorhanden sind.

c) Indol-Körper werden fast völlig zerstört.

Es ist bekannt, daß im allgemeinen heterogen katalysierte Reaktionen schonender verlaufen und zu reineren Produkten führen als die in homogener Phase vollzogenen Umsetzungen, so daß die Verwendung von „festen Säuren", in Form von geeigneten Ionenaustauschern, zur Spaltung von Peptidbindungen naheliegend war. Aus der Literatur[1–4]) geht hervor, daß mittels stark saurer Kationenaustauscher die Säureamidbindung quantitativ gespalten werden kann; die Aminosäuren bleiben im Ionenaustauscher gebunden und können durch verdünnte Ammoniaklösung in reiner Form eluiert werden. Die Hydrolyse wird praktisch so durchgeführt, daß man die wäßrige Lösung des Peptids oder Proteins mit einem Überschuß eines stark sauren Ionenaustauschers in der $H^+$-Form während 4 bis 10 Std unter Rückfluß kocht.

Bei dieser üblichen Durchführung der Spaltung werden jedoch, wie wir in Übereinstimmung mit der bestehenden Literatur fanden, Indol-Körper (Tryptophan, Lysergsäure) weitgehend zerstört. Auf der Suche nach milderen Reaktionsbedingungen stellten wir fest, daß die Humifizierungsvorgänge praktisch völlig hintangehalten werden können, wenn man 70 bis 90%iges Äthanol als Lösungsmittel bzw. als Suspensionsflüssigkeit verwendet und zusätzlich den Luftsauerstoff ausschließt. Folgende Arbeitsvorschrift kann empfohlen werden:

Etwa 0,05 bis 0,2 g Peptid, überschüssiger Ionenaustauscher vom Sulfonsäure-Typus in der $H^+$-Form und 3 bis 10 ml 80%iger Alkohol werden zusammen unter Stickstoff in eine Glasphiole eingeschmolzen und 6 bis 10 Std auf 90 bis 95° C erhitzt. Nach dem Erkalten werden die Aminosäuren mittels einer 10%igen Ammoniumhydroxydlösung aus dem Austauscher eluiert. Beste Resultate erhielten wir mit Amberlite IR-112 (H), wobei wir etwa 1 g dieses Austauschers für die Spaltung von einem Millival Säureamidbindung verwendeten. Wir erprobten diese Methodik an den peptidartig aufgebauten Mutterkornalkaloiden, wobei wir die Lyserg- bzw. Isolysergsäure quantitativ fassen konnten, an div. Tri- und Di-Peptiden des Tryptophans sowie an Phenylalaninpeptiden. Auch in Gegenwart von Kohlenhydraten und Fett konnten wir die zu erwartenden Aminosäuren stets quantitativ auffinden.

Die stark hydrolysierende Wirkung der Polystyrolsulfonsäureharze selbst in alkoholischer Suspension auf die Peptidbindung wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die durch Wasserstoffionen katalysierte Hydrolyse auch durch das Anion der angewandten Säure beeinflußt wird; die stark nucleophilen aromatischen Polysulfationen scheinen auf die Lösung der Peptidbindung besonders fördernd zu wirken.

*Laboratorium der chemisch-pharmazeutischen Fabrik A. v. Waldheim, Wien*

M. Pöhm

Eingegangen am 24. März 1961

[1]) Lawrence, L., u. W. J. Moore: J. Amer. Chem. Soc. 73, 3973 (1951). — [2]) Underwood, C. E., u. F. E. Deatherage: Science 115, 95 (1952). — [3]) Paulson, J. C., F. E. Deatherage u. E. F. Almy: J. Amer. Chem. Soc. 75, 2039 (1953). — [4]) Niemann, A.: Naturwissenschaften 47, 514 (1960).

### Über den basischen Deuteriumaustausch am Azulen

Zur Auffindung aktivierter Positionen in organischen Molekeln eignen sich Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktionen. Der Deuteriumaustausch in Lösung erfolgt nach Schatenstein mit sauren Austauschreagenzien bevorzugt an negativierten, mit basischen Mitteln dagegen vor allem an positivierten Stellen der Molekel[1]). Der saure Austausch entspricht somit einer elektrophilen, der basische einer nukleophilen Substitution[2]).

Über Deuteriumaustauschreaktionen am Azulen wurde in den letzten Jahren von verschiedener Seite berichtet[3],[4],[5] [sowie die dort zitierten Arbeiten]. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist im sauren Milieu der Austausch nur an den stark negativierten Stellungen 1 und 3 der Azulenmolekel möglich; eine darüber hinausgehende Deuterierung bis zur Austauschzahl $n = 2{,}4$ wurde von W. TREIBS u. Mitarb. nach längerem Erhitzen von Azulen-$d_2$-(1,3) mit Piperidin-N-d erreicht[3].

Die von uns mit dem Ziel einer noch weitergehenden Deuterierung durchgeführten Untersuchungen ergaben zunächst, daß die Geschwindigkeit des basischen Deuteriumaustausches am Azulen von der Stärke der als Deuterierungsmittel verwendeten Base abhängig ist. So erfolgt der Austausch bei 200° C mit Pyrrolidin-N-d ($pK_a = 11{,}27$)[6] 3 bis 4mal schneller und der mit Di-n-propylamin-N-d ($pK_a = 11{,}00$)[7] etwa 60mal langsamer als mit Piperidin-N-d ($pK_a = 11{,}22$)[6]. Die naheliegende Vermutung, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Austausches ein Säure-Basen-Gleichgewicht ist, wird bestärkt durch die schon früher[3] festgestellte Tatsache, daß mit der schwachen Base N-Methylanilin-$d_4$ ($pK_a = 4{,}85$)[8] ein Austausch am Azulen nicht zu erreichen ist.

Aus dem zeitlichen Verlauf der Deuterierung mit den genannten Basen ist zu erkennen, daß die einzelnen Positionen der Azulenmolekel nicht gleichberechtigt am Austausch teilnehmen. Vielmehr überlagert sich der relativ schnellen Substitution von zwei Wasserstoffatomen ein 20mal langsamerer Austauschprozeß an drei weiteren Stellen der Molekel. So wurde z. B. ausgehend vom undeuterierten Grundazulen schon nach 5stündigem Erhitzen mit Pyrrolidin-N-d (Molverhältnis 1:40) auf 200° C ein Austauschgrad $n = 2{,}1$ gemessen, während der Wert $n = 3{,}8$ erst nach weiteren 160 Std erreicht wurde. Mit zunehmender Reaktionszeit werden die Ausbeuten an deuteriertem Azulen sehr gering, daher wurde auf eine weitere Steigerung von $n$ durch noch längeres Erhitzen verzichtet. Dagegen konnten maximale Austauschzahlen durch mehrfach wiederholte Austauschoperationen erzielt werden; so wurde durch mehrmalige Behandlung mit Pyrrolidin-N-d oder Piperidin-N-d ein Azulen-$d_5$ ($n = 4{,}9$) in Ausbeuten von 15 bis 20% dargestellt.

Durch Rücktauschversuche mit $H_3PO_4$ wurde nachgewiesen, daß der „schnelle" basische Austausch entgegen den Schatensteinschen Vorstellungen[1],[2] an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 erfolgt.

Um über die Reaktionsstellen des gleichzeitig vor sich gehenden „langsamen" Austausches Aufschluß zu erhalten, wurde das an den besonders stark positivierten Stellen besetzte 4,6,8-Trimethylazulen in den Kreis der Untersuchungen einbezogen. Dabei wurde neben der Deuterierung der drei Methylgruppen, die die Beweglichkeit ihrer Wasserstoffatome[9] bestätigt, ein Austausch nur an den Positionen 1 und 3, nicht jedoch an weiteren Stellen des Ringsystems beobachtet. Das Ausbleiben des „langsamen" Austausches im Falle des 4,6,8-Trimethylazulens ist nur damit zu erklären, daß dieser Austausch beim Grundazulen an den nunmehr blockierten C-Atomen 4, 6 und 8 erfolgte.

Eine ausführliche Darstellung der Versuche soll zusammen mit unseren spektroskopischen Untersuchungen erfolgen. Die Arbeiten werden an substituierten Azulenen und Pseudoazulenen fortgesetzt.

*Leipzig, Institut für Organische Chemie der Universität*

W. TREIBS und C. WEISS

Eingegangen am 23. Mai 1961

[1]) SCHATENSTEIN, A. I.: Isotopenaustausch und Substitution in organischen Verbindungen. Moskau 1960 (Russisch.) — [2]) SCHATENSTEIN, A. I., A. V. VEDENEJEW u. P. P. ALICHANOW: J. allg. Chem. (Russ.), **28**, 2638, 2644 (1958). — [3]) TREIBS, W., A. SCHMIDT, A. RUDOLPH u. H.-J. SCHNEIDER: Z. physik. Chem. **214**, 358 (1960). [4]) BAUDER, A., u. HS. H. GÜNTHARD: Helv. chim. Acta **41**, 889 (1958). — [5]) COLAPIETRO, J., u. F. A. LONG: Chem. & Industr. **33**, 1056 (1960). — [6]) SEARLES, S., M. TAMRES, F. BLOCK u. L. A. QUARTERMAN: J. Amer. chem. Soc. **78**, 4917 (1956). — [7]) GIRAULT-VEXLEARSCHI, G.: Bull. Soc. chim. France **1956**, 589. — [8]) HALL, N. F., u. M. R. SPRINKLE: J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3469 (1932). — [9]) HAFNER, K., u. J. SCHNEIDER: Liebigs Ann. Chem. **624**, 37 (1959).

## Rhodium Complexes of Ethylenediaminetetraacetic Acid and N-hydroxyethylethylenediamine-N,N′,N′-triacetic Acid

The preparation of several new complexes of rhodium(III) with ethylenediaminetetraacetic acid and N-hydroxyethylethylenediamine-N,N′,N′-triacetic acid is reported[1]. Quite recently DWYER and GARVAN[2] reported the preparation of several rhodium complexes with ethylenediaminetetraacetic acid which were different from those prepared by us.

The complexes prepared are $Na[RhCl(edtaH)]\,2H_2O$, $Na[Rh(edta)]\,2H_2O$, $K[RhCl(heeta)]\,2H_2O$, and the corresponding free acids, where edta and heeta denote the sexadentate ethylenediaminetetraacetate and quinquidentate N-hydroxyethyl-ethylenediamine-N,N′,N′-triacetate ions respectively.

(1) $Na[RhCl(edtaH)]\,2H_2O$, sodium chloro(ethylenediaminetriacetatomonoacetic acid)rhodate(III) dihydrate. To the aqueous solution of disodium dihydrogenethylenediaminetetraacetate (1·3 g) an equimolecular amount (1 g) of rhodium chloride was added and the resulted solution was evaporated on a water bath. The yellow crystals (1 g) recrystallized from water had the composition $Na[RhCl(edtaH)] \cdot 2H_2O$ and lost $2\,H_2O$ at 130°.

Anal. Calcd.: for the loss of $2\,H_2O$: 7·28%. Found: 8·22%. Calcd. for $NaRhCl(C_{10}H_{13}N_2O_8)$: Rh, 22·84; Cl, 7·87; N, 6·22; C, 26·66; H, 2·91%. Found: Rh, 22·42; Cl, 7·65; N, 6·26; C, 26·83; H, 3·01%.

The aqueous solution of this complex shows absorption bands at 373 and 304 mμ. Main infrared absorption bands are at 1721, 1217 and 1631 $cm^{-1}$. The former two bands are assigned to the vibrations of the free carboxyl groups and the last one to those of the coordinated carboxyl groups. This complex was resolved by the fractional crystallization of the strychnine salt. The barium salt of this complex was synthesized from barium dihydrogenethylenediaminetetraacetate and rhodium chloride, and then it was changed into strychnine salt which was subjected to the fractional crystallization. The least and most soluble fractions gave the sodium salts of this complex with the rotations of $[\alpha]_D = -27{\cdot}3$ ($5{\cdot}33 \times 10^{-2}$ molar solution) and $+30{\cdot}0$ ($5{\cdot}53 \times 10^{-2}$ molar solution) at 25° respectively.

(2) $Na[Rh(edta)]\,2H_2O$, sodium ethylenediaminetetraacetatorhodate(III) dihydrate. To the aqueous solution of $Na[RhCl(edtaH)]\,2H_2O$ (2 g) freshly prepared silver oxide was added. After filtering off the precipitated silver chloride, the filtrate was evaporated on a water bath. The yellow crystals obtained (1·5 g) had the composition $Na[Rh(edta)]\,2H_2O$ and lost 2 moles of water at 130°. Anal. Calcd. for $NaRh(C_{10}H_{12}N_2O_8)\,2H_2O$: Rh, 22·85; N, 6·22; C, 26·66; H, 3·58%. Found: Rh, 21·95; N, 6·19; C, 26·45; H, 4·45%.

This complex shows absorption bands at 346 and 293 mμ in aqueous solution. The infrared bands are at 1618 and 1310 $cm^{-1}$ which correspond to the vibrations of coordinated carboxyl groups and no bands corresponding to those of free carboxyl groups are found. This complex was resolved by the strychnine salt in the same way as $Na[RhCl(edtaH)]$. The least and most soluble fractions of the strychnine salt gave the sodium salts of the complex with the rotation $[\alpha]_D = -28{\cdot}0$ ($1{\cdot}50 \times 10^{-2}$ molar solution) and $+35{\cdot}3$ ($1{\cdot}33 \times 10^{-2}$ molar solution) at 25° respectively.

(3) $K[RhCl(heeta)]\,2H_2O$, potassium chloro(N-hydroxyethylethylenediamine-N,N′,N′-triacetato)rhodate(III) dihydrate. To the aqueous solution of N-hydroxyethylethylenediamine-N,N′,N′-triacetic acid (1 g) an equivalent (1 g) of rhodium chloride and three equivalents of KOH (0·6 g) were added and the solution was evaporated on a water bath. The yellow crystals obtained (0·5 g) had the composition $K[RhCl(heeta)]\,2H_2O$ and lost one mole of water at 100° and another mole at 130°. Anal. Calcd. for the losses of $H_2O$ and $2H_2O$: 3·69 and 7·37%. Found: 4·46 and 7·88%. Calcd. for $KRhCl(C_{10}H_{15}N_2O_7)$: Rh, 22·73; Cl, 7·83; C, 26·53; N, 6·19; H, 3·34%. Found: Rh, 22·67; Cl, 7·58; C, 26·70; N, 6·75; H, 3·54%.

This complex was resolved in the same way as the above complexes. The least and most soluble fractions of the strychnine salt gave the potassium salts with the rotations $[\alpha]_D = -27{\cdot}0$ ($1{\cdot}50 \times 10^{-2}$ molar solution) and $+23{\cdot}0$ ($5{\cdot}97 \times 10^{-2}$ molar solution) at 25° respectively. This complex shows absorption bands at 373 and 305 mμ. An infrared band corresponding to the vibrations of the coordinated carboxyl groups was found at 1630 $cm^{-1}$, but no bands corresponding to those of the free carboxyl groups were found.

All the resolved complexes above described were very slow in racemization.

(4) The free acids of the complexes. When the aqueous solutions of the above three complexes were passed through columns of a cation exchanger, Dowex 1, in hydrogen form and the effluents were evaporated on a water bath, the free acids of these complexes were obtained.

More detailed reports of these complexes, especially of their free acids will be published elsewhere.

*Inorganic Chemistry Laboratory, Nagoya University, Chikusa, Nagoya, Japan*

KAZUO YAMASAKI and KOSHO SUGIURA

Eingegangen am 20. März 1961

[1]) Partly presented at the Symposium of Coordination Compound of the Chemical Society of Japan held in October, 1959. — [2]) DWYER, F.P., and GARVAN, F.L.: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4823 (1960).

### Zur Kenntnis eines Arsen-Methylimids $As_4(NMe)_6$*)

Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Tris(dimethylamino)-arsans[1]) $As(NMe_2)_3$ aus Arsentrichlorid und technischem Dimethylamin erhielten wir beim Einengen der ätherischen Lösung Kristalle der Zusammensetzung $As_2(NMe)_3$, deren Bildung nach

$$\left.\begin{array}{l} 2\,AsCl_3 + 3\,MeNH_2 + 6\,Me_2NH \rightarrow As_2(NMe)_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + 6\,Me_2NH \cdot HCl \end{array}\right\} \quad (1)$$

auf eine Verunreinigung des verwendeten Dimethylamins durch Monomethylamin zurückzuführen war. Das nach (1) dargestellte Arsenmethylimid ist mit dem aus Arsenchlorid und Monomethylamin gemäß

$$2\,AsCl_3 + 9\,MeNH_2 \rightarrow As_2(NMe_2)_3 + 6\,MeNH_2 \cdot HCl \quad (2)$$

erhaltenen Produkt identisch. Es entstand beim Arbeiten in Ätherlösung in etwa 60% Ausbeute.

Das $As_2(NMe)_3$ (ber. für $C_3H_9As_2N_3$: As 63,23%, N 17,74%, C 15,20%, H 3,83%; gef.: As 62,82%, N 17,67%, C 14,96%, H 3,74%) ist im Hochvakuum bei 110 bis 115° sublimierbar und schmilzt auch bei wiederholter Sublimation bei 122 bis 125°. Die Verbindung löst sich in Benzol mit dem doppelten Formelgewicht (ber. für $As_4$ $(NMe)_6$: 473,9; gef.: 462,1, 468,4), ist also ein Tetra-arsen-hexamethylimid. Auf Grund dieses Molekulargewichtes, des relativ einfachen IR-Spektrums [Banden bei 2895 (st)**), 2842 (st), 2786 (mst), 1462 (mst), 1435 (mst), 1410 (S), 1150 (st), 1062 (S), 1025 (sst), 765 (sst), 467 (sw), 429 (mst), 422 (mst) und 372 (st) $cm^{-1}$] und der Debye-Scherrer-Aufnahme dürfte dieser Verbindung die urotropinähnliche Struktur I zukommen.

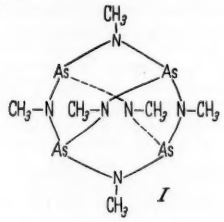
Die Verbindung löst sich gut in Benzol und Toluol. Obgleich sie bei der Darstellung in Ätherlösung anfällt, löst sich die bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung nicht mehr in Äther. Sie ist hydrolyseempfindlich und wird insbesondere von Säuren rasch angegriffen. Auch protonenaktive Lösungsmittel reagieren mit $As_4(NMe)_6$.

Interessant ist das Verhalten von $As_4(NMe)_6$ gegenüber Methyljodid. Setzt man sie in Benzol mit einem großen Überschuß an MeJ [Molverhältnis $As_4(NMe)_6$:MeJ = 1:15] um, dann beobachtet man innerhalb von 48 Std eine Reaktion nach

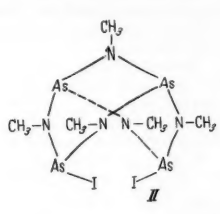
$$As_4(NMe)_6 + 3\,MeJ \rightarrow Me_4NJ + As_4(NMe)_5J_2. \quad (3)$$

Das Tetra-arsen-pentamethylimid-dijodid $As_4(NMe)_5J_2$, Schmp. 162° (ber. für $C_5H_{15}As_4J_2N_5$; N 10,02%, J 36,33%; gef. N 9,97%, J 36,09%; Mol.-Gew.: ber. 698,7; gef. 708,7, 700,2) kristallisiert aus Benzol/Petroläther in goldgelben Kristallen aus. Wir schreiben dieser Verbindung die Struktur II zu, die sich von I durch Abspaltung einer MeN-Gruppe ableitet. In dem dabei zurückbleibenden Rumpf $As_4(NMe)_5$ werden die beiden freien Valenzen der beiden As-Atome durch Jod abgesättigt.

Während die analog dem $As_4(NMe)_6$ gebaute Verbindung $P_4(NMe)_6$[2]) mit MeJ ein 1:1-Addukt gibt, werden 2 As-N-



I



II

Bindungen in $As_4(NMe)_6$ durch MeJ gespalten. In Analogie dazu reagiert $P(NMe_2)_3$ mit MeJ zum Phosphoniumsalz $MeP(NMe_2)_3]J$. Hingegen wird die As-N-Bindung in $As(NMe_2)_3$ durch MeJ gespalten, was zeigt, daß das entsprechende Arsoniumsalz $MeAs(NM_2)_3]J$ nicht beständig ist. Der Unterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, daß elektrophile Agentien bei Amino-phosphanen bevorzugt am Phosphoratom, bei Amino-arsanen bevorzugt am Stickstoffatom und nicht am Arsenatom angreifen.

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, München*

H. NÖTH und H. J. VETTER

Eingegangen am 27. April 1961

*) Me = $CH_3$.

**) Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, sw = schwach, S = Schulter.

[1]) MÖDRITZER, K.: Chem. Ber. **92**, 2637 (1959). — [2]) HOMES, R.R., u. J.A. FORSTNER: J. Amer. chem. Soc. **82**, 5509 (1960).

### Eine Rotationsisomerie beim 2-Hydroxy-3-nitro-acetophenon

Abschätzungen der freien Enthalpie für den Prozeß der Bildung starker innerer Wasserstoffbrücken[1]) lassen erwarten, daß bei aromatischen 2-Hydroxy-3-nitro-ketonen infrarotspektroskopisch nachweisbare Gleichgewichte rotationsisomerer Formen existieren, die sich durch die Lage der Wasser-

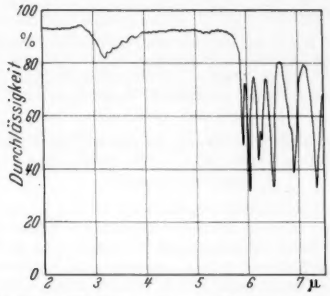
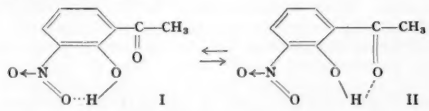



Fig. 1. Infrarot-Spektrum von 2-Hydroxy-3-nitro-acetophenon, ~150 mg in 10 $cm^3$ $CCl_4$. Schichtdicke: 0,2 mm; Lösungsmittelabsorption kompensiert

stoffbrücken in solchen Molekeln unterscheiden. Beim 2-Hydroxy-3-nitro-acetophenon, das in ähnlicher Weise wie von JOSHI und SINGH[2]) dargestellt worden war, läßt sich ein solches Gleichgewicht

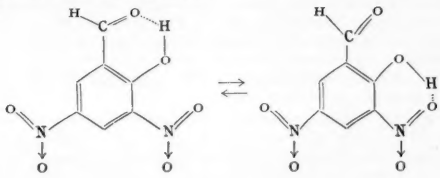


I II

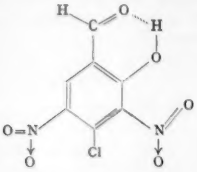
nachweisen. Das IR-Spektrum der Kohlenstofftetrachloridlösung der Verbindung (Fig. 1) besitzt zwei Carbonylvalenzschwingungsbanden [bei 1695 $cm^{-1}$ (5,90 µ) und 1661 $cm^{-1}$ (6,02 µ)], das Spektrum der festen Verbindung dagegen nur eine einzige [bei 1650 $cm^{-1}$ (6,06 µ)]. Verarmung der Spektren an IR-Banden bzw. Raman-Linien beim Übergang zum kristallisierten Zustand ist in vielen Fällen von Rotationsisomerie beobachtet worden. Auf Grund der Erfahrungen über die Verschiebung der Carbonylgruppenabsorption durch innere Wasserstoffbrücken ist die erwähnte kurzwellige Bande des Lösungsspektrums der Form I, die langwellige der Form II zuzuordnen.

Der Vergleich der Intensitäten der Carbonylvalenzschwingungsbanden in den Spektren des 2-Hydroxy-3-nitroacetophenons und des 3,5-Dinitrosalicylaldehyds zeigt, daß im Gleichgewicht der rotationsisomeren Formen Molekeln mit Wasserstoffbrücken zur C=O-Gruppe beim 2-Hydroxy-3-nitroacetophenon häufiger sind als beim 3,5-Dinitrosalicyl-aldehyd.

Die für die Carbonylbandenverdopplung bei diesem Aldehyd gegebene Deutung[1]) — nämlich Gleichgewicht zwischen folgenden Rotationsisomeren



— wird weiter durch die Tatsache gestützt, daß im IR-Spektrum der Kohlenstofftetrachloridlösung des 2-Hydroxy-3,5-dinitro-4-chlorbenzaldehyds[2])



nur eine einzige und zwar langwellig liegende Carbonylvalenzschwingungsbande vorkommt, wie es wegen der Herausdrehung der Nitrogruppe aus der Ringebene zu erwarten war.

Herrn Professor Dr. W. Groth, Herrn Professor Dr. Tschesche und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Ermöglichung der Arbeit.

*Institut für Physikalische Chemie der Universität, Bonn*

Herbert Hoyer und Wolfgang Hensel

Eingegangen am 27. März 1961

[1]) Hoyer, H., u. W. Hensel: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **64**, 958 (1960). — [2]) Joshi, S.S., u. H. Singh: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4993 (1954). — [3]) Hodgson, H.H., u. T.A. Jenkinson: J. Chem. Soc. [London] **1928**, 2272.

## Eine Methode zur Stabilisierung der Färbung von Aminosäuren und Peptiden mit Chlor und o-Tolidin auf Chromatogrammen und Pherogrammen

Die außerordentlich empfindliche Sichtbarmachung von Aminosäuren und auch niederen Peptiden mit Ninhydrin versagt, wenn die α-Aminogruppe blockiert ist, wie z.B. in zyklischen Peptiden oder Aminosäuren und Peptiden mit geschützter α-Aminogruppe (CbO-, Tosyl- usw.). Bei höheren Peptiden nimmt mit wachsender Kettenlänge die Intensität der Farbreaktion rasch ab.

Durch die Arbeiten von Rydon und Smith[1]) sowie von Reindel und Hoppe[2]) wurde auch für diese Substanzen eine Färbemethode entwickelt, welche in ihrer Empfindlichkeit der Ninhydrinfärbung der Aminosäuren entspricht. Durch Einwirkung von $Cl_2$-Gas entstehen Chloraminderivate, deren Wirkung als Oxydationsmittel für eine Farbreaktion ausgenutzt wird. Beim Baden in einer KJ-haltigen essigsauren o-Tolidinlösung entsteht ein tiefblauer Farbstoff[2]). Ein Mangel dieser sehr schönen Sichtbarmachungsmethode ist die geringe Beständigkeit der Färbung. Man ist genötigt, die gefärbten Zonen sofort mit Bleistift anzuzeichnen, wobei eine spätere Beurteilung der relativen Intensität der einzelnen Zonen entfällt. Man erhält zwar bei Verwendung von Benzidin statt o-Tolidin eine etwas beständigere Färbung, erkauft aber diesen geringen Vorteil mit einer geringeren Empfindlichkeit der Farbreaktion.

Es zeigte sich, daß der unbeständige blaue Farbstoff durch Baden in einer essigsauren Ammonmolybdatlösung in einen beständigen violetten Farbstoff umgewandelt wird. Folgende Arbeitsweise hat sich gut bewährt.

*Vorbereitung:* Man läßt die Chromatogramme oder Pherogramme nach dem Trocknen im Trockenschrank am besten über Nacht an der Luft hängen. Das Papier nimmt hierbei aus der Luft die für die Chlorierung benötigte Feuchtigkeitsmenge auf. Scharf getrocknetes Papier ist hygroskopisch; lufttrockenes Papier enthält etwa 7% Feuchtigkeit.

Notfalls zieht man die Papiere vor der Chloreinwirkung einige Male über einem siedenden Wasserbad durch den Dampfnebel und läßt dann $^1/_2$ Std frei hängen.

*Chlorierung:* Die Papiere werden 1 min lang in eine starke Chlorgasatmosphäre gebracht. Zum Verflüchtigen des $Cl_2$-Überschusses läßt man die Papiere an der Luft hängen; im ungünstigsten Falle ist $^1/_2$ Std nötig. Man prüft an kleinen abgeschnittenen Proben, ob der Untergrund im Färbereagenz hell bleibt. Die Beseitigung des $Cl_2$-Überschusses durch kurzes Eintauchen in eine $NH_3$-haltige Atmosphäre hat sich nicht bewährt. Es besteht die Gefahr, daß auch die Intensität der Zonen erheblich geschwächt wird; schwache Zonen gehen gänzlich verloren.

*Färbung:* Tolidinstammlösung (haltbar): 320 mg o-Tolidin in 60 ml Eisessig lösen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen. Zum Gebrauch löst man in 100 ml dieser Stammlösung 200 mg KJ auf. Diese Lösung ist jeweils frisch herzustellen; beim Stehen scheidet sich langsam Tolidinblau aus.

Man badet die chlorierten und gelüfteten Papiere in der KJ-haltigen Tolidinlösung, bis die blaue Farbe der Zonen voll entwickelt ist, was in 1 bis 2 min der Fall zu sein pflegt. Man entfernt dann den größten Reagenzüberschuß durch Ablöschen zwischen Filterpapier und wäscht 3 min lang in n-Essigsäure, um anhaftendes unverbrauchtes Tolidin möglichst gut zu entfernen. In n-Essigsäure ist das Tolidinblau für kurze Zeit haltbar.

*Stabilisierung:* Reagenz: 0,1%ige Lösung von Ammonmolybdat in n-Essigsäure. Zum Ansetzen soll man Aqua bidest. verwenden. Spuren von Phosphaten oder Silikaten, wie sie in entsalztem Wasser vorkommen, stören, indem sie die Stabilisierung verlangsamen.

Man badet die gefärbten Chromatogramme bzw. Pherogramme in dem Reagenz, wobei die blaue Farbe in Violett umschlägt. Die Stabilisierung ist beendet, wenn eine rein violette Farbe entstanden ist; dies ist meist nach 10 bis 20 min erreicht. Dann wird gewässert und schließlich mit Aceton nachgewaschen und getrocknet. Hierbei werden letzte Reste von Tolidin bzw. Tolidinmolybdat ausgewaschen, die im Laufe der Zeit zu einem Verfärben des Untergrundes führen können.

Während das ursprüngliche Tolidinblau durch Alkohol, Aceton, wäßrige Mineralsäuren oder auch bereits durch schwach alkalische Reaktion zerstört wird, ist die violette Farbe nach der Stabilisierung gegen diese Agenzien, mit Ausnahme von Alkali, völlig beständig geworden.

*Abschlußbehandlung:* Zur Erhöhung der Brillianz werden die trockenen, stabilisierten Chromatogramme bzw. Pherogramme mit einem verdünnten Lack vom gleichen Brechungsindex wie die Cellulosefaser schwach imprägniert. Das Papier wird hierbei noch nicht durchsichtig oder durchscheinend, die Farbe tritt jedoch sehr kräftig hervor, so daß auch schwache Zonen gut sichtbar werden. Geeignet ist der von Barrollier[3]) zum Durchsichtigmachen von Papier benutzte Herbopanlack. Lack und Härter werden mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünnt. Zum Gebrauch werden gleiche Volumina dieser Vorratslösungen gemischt. Man zieht die Papiere durch die Mischung, läßt abtropfen und an der Luft trocknen und aushärten.

Im Prinzip kann man auch mit Phosphormolybdänsäure, Natriumwolframat oder Phosphorwolframsäure stabilisieren. Es entstehen dabei blaugrüne Farbtöne. Diese Stabilisierungen sind jedoch der mit Ammonmolybdat unterlegen.

*Hauptlaboratorium der Schering AG, Berlin-West*

Jean Barrollier

Eingegangen am 16. März 1961

[1]) Rydon, H.N., u. P.W.A. Smith: Nature [London] **169**, 922 1952). — [2]) Reindel, F., u. W. Hoppe: Chem. Ber. **87**, 1103 (1954). ) Barrollier, J.: Naturwissenschaften **42**, 126 (1955).

## Fraktionierung von Nucleinsäure und Nucleotiden

Die Gel-Filtrierung mit Hilfe von quervernetztem Dextran (Sephadex, AB Pharmacia, Uppsala/Schweden) hat sich als eine einfache und rasche Methode zur Fraktionierung von wasserlöslichen Substanzen verschiedener Molekulargröße erwiesen. Die Methode ist angewendet worden zur Entsalzung hochmolekularer Stoffe[1]), zur Fraktionierung von Proteinen, Peptiden und Aminosäuren[2]) und zur Fraktionierung von Kohlehydraten[3]),[4]). Eine methodologische Untersuchung ist von Flodin[5]) durchgeführt worden. Das Verfahren ist sowohl bei geladenen als auch bei ungeladenen Substanzen anwendbar, und dieser Bericht soll in Kürze die Möglichkeiten aufzeigen, Nucleotide verschiedener Größenordnung zu fraktionieren.

Die Versuche wurden zum Teil an einer mit Sephadex G-25 gepackten Säule (3,5 × 40 cm) und zum Teil an einer Säule mit Sephadex G-75 (2,0 × 16 cm) ausgeführt. Fig. 1a zeigt die Fraktionierung eines Nucleotidextraktes aus Hefe gemäß Crestfield et al.[6]). 40 g Bäckerhefe wurden 4 min lang bei 95° C mit 50 ml 0,0125 M Phosphatpuffer $p_H$ 7,0, enthaltend 2% Dodecylsulfat, extrahiert. 20 ml des Extraktes wurden auf die Säule mit Sephadex G-25 aufpipettiert und mit 0,2 M NaCl eluiert. Das Eluat wurde in Fraktionen zu 10 ml aufgefangen und in einem UV-Spektrophotometer bei 260 mμ gemessen.

Das Resultat zeigte eine Aufteilung in hauptsächlich vier Gruppen (A, B, C, D) und einen kleineren Teil (E). Eine qualitative Analyse mit Papierchromatographie und Chromato-

graphie am Anionenaustauscher Dowex-2 (Formiat) gemäß COHN und VOLKIN[7]) ergab folgendes Resultat:

A. Nucleinsäure und Polynucleotide. — B. Oligonucleotide. — C. Nucleosid Di- und Triphosphat; Cytidylsäure, Uridylsäure, Guanylsäure; Coenzyme, u. a. Diphosphopyridinnucleotid (DPN); und Flavin-Adenin-Dinucleotid (FAD). — D. Adenylsäure. — E. Nucleoside, hauptsächlich Adenosin.

Die Gel-Filtrierung ergibt demgemäß eine Fraktionierung nach Molekelgröße, doch kann man gleichzeitig die Wirkung einer Adsorption zum Bettmaterial konstatieren[8]). Es ergibt sich demzufolge eine Verzögerung der Adenylsäure, welche dadurch von den übrigen Mononucleotiden separiert wird.

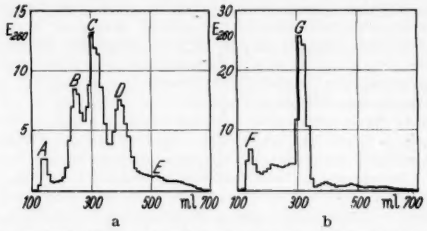



Fig. 1. Gel-Filtrierung mit Sephadex G-25 eines Nucleotidextraktes aus Hefe *a* mit 0,2 M NaCl und *b* mit destilliertem Wasser als Elutionsmittel

Dieses Resultat erhält man, wenn die Elution mit Salzlösung erfolgt. Entsprechende Versuche mit destilliertem Wasser als Elutionsmittel ergeben nur eine Trennung der Nucleinsäure (F) und Nucleotide (G), aber keine Fraktionierung innerhalb der niedermolekularen Nucleotide (Fig. 1b).

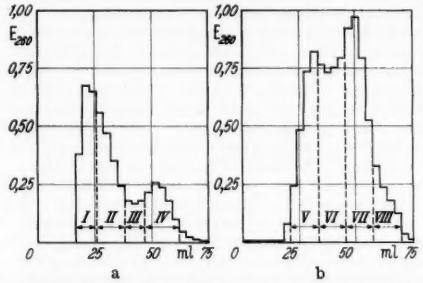



Fig. 2. Gel-Filtrierung mit Sephadex G-75 von Ribonucleinsäure aus Hefe, *a* hochmolekulare Nucleinsäure, *b* schwach degradierte Nucleinsäure. Elutionsmittel: 0,2 M NaCl

Eine gleichartige Fraktionierung von Polynucleotiden läßt sich mit Sephadex G-75 durchführen. Fig. 2 illustriert Gel-Filtrierungen in 0,2 M NaCl, teils von Nucleinsäure hergestellt gemäß CRESTFIELD et al.[4]) (2a) und teils von Nucleinsäure (aus Hefe) von Merck A.-G. (2b). Die in den Figuren markierten Fraktionen wurden durch eine Cellulosemembran dialysiert, wobei die Dialysegeschwindigkeit als ein annäherndes Maß der Molekelgröße genommen wurde.

Die Tabellenwerte geben in Prozenten die Menge von UV-adsorbierendem Material an, welche durch die Dialysemembran passierte. Die äußere Dialyseflüssigkeit wird jede Stunde gewechselt.

Tabelle. *Prozent Nucleotide, welche die Dialysemembran passieren (bestimmt durch Extinktionsmessung)*

| Dialysezeit | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 Stunde . . . . | 1 | 8 | 32 | 36 | 6 | 19 | 29 | 37 |
| 2 Stunden . . . | 2 | 13 | 39 | 58 | 10 | 23 | 39 | 58 |
| 3 Stunden . . . | 2 | 15 | 42 | 68 | 10 | 27 | 47 | 67 |
| 4 Stunden . . . | 3 | 16 | 44 | 76 | 11 | 29 | 53 | 72 |
| 5 Stunden . . . | 3 | 16 | 44 | 81 | 11 | 30 | 59 | 78 |

Die Dialysegeschwindigkeit ist demgemäß für die zuerst eluierten Fraktionen am geringsten, und man kann daher annehmen, daß die Gel-Filtrierung in einer Fraktionierung nach Molekelgewichten resultierte.

Mit Hilfe der Gel-Filtrierung auf Basis von Dextran-Gelen verschiedener Porosität besteht demzufolge die Möglichkeit, nicht nur Nucleinsäure von niedermolekularen Nucleotiden zu trennen, sondern auch eine Fraktionierung von Oligo- und Polynucleotiden zu erhalten. Die vorstehend beschriebenen Filtrierversuche haben alle eine 100%ige Ausbeute des Nucleotidmaterials ergeben.

*Forschungslaboratorium, A B Pharmacia, Uppsala, Schweden*

BERTIL GELOTTE

Eingegangen am 6. April 1961

[1]) PORATH, J., u. P. FLODIN: Nature (London) **183**, 1657 (1959). — [2]) PORATH, J.: Clin. Chim. Acta **4**, 776 (1959). — [3]) FLODIN, P., u. K. GRANATH: IUPAC Sympos. über Makromoleküle, Wiesbaden 1959. — [4]) FLODIN, P., u. K. ASPBERG: IUB/IUBS 1st Joint Sympos. on Biol. Structure and Function, Stockholm 1960. — [5]) FLODIN, P.: J. Chromatog. **5**, 103 (1961). — [6]) CRESTFIELD, A.M., K.C. SMITH u. F.W. ALLEN: J. biol. Chemistry **216**, 185 (1955). — [7]) COHN, E.W., u. E. VOLKIN: J. biol. Chemistry **203**, 319 (1953). — [8]) GELOTTE, B.: J. Chromatog. **3**, 330 (1960).

## Zur Totalsynthese des Actinomycins $C_3$

Vor kurzem berichteten wir über eine Totalsynthese des Actinomycins $C_3$[1]), bei der synthetisch gewonnenes Actinomycin $C_3$-Spaltprodukt A II [nunmehr *bis-seco*-Actinomycin $C_3$ genannt[2])] als Zwischenprodukt benutzt wurde. Das dabei erhaltene Actinomycin $C_3$ wurde durch $R_F$-Werte, Absorptionskurve und antibiotische Wirksamkeit charakterisiert, reichte jedoch für Kristallisationsversuche nicht aus.

Nach Synthese und Cyclisierung einer größeren Menge *bis-seco*-Actinomycin $C_3$ ist es uns jetzt auch gelungen, das synthetische Actinomycin $C_3$ zur Kristallisation zu bringen. Vergleich mit nativem Actinomycin $C_3$ ergab Übereinstimmung in: Schmp. (238 bis 240°), Absorptionskurve, Molextinktion (24400 bei 443 mμ in Methanol), IR-Spektrum, $R_F$-Werten (in vier verschiedenen Lösungsmittel-Systemen), Zahlen der Elementar- und Aminosäure-Analysen und antibiotischer Wirksamkeit [gegen *Bac. subtilis* bis zur Verdünnung 1:8 (± 1) Millionen, gegen *St. aureus* bis zur Verdünnung 1:6 (± 1) Millionen wachstumshemmend]. Die spez. Drehung des synthetischen Präparates war $-286° \pm 10°$ ($c = 0{,}1$, Methanol), während für das native Actinomycin $C_3$ $\alpha_D^{20}$: $-310° \pm 10°$ gefunden wurde, eine Differenz, die in Anbetracht der zahlreichen Syntheseschritte geringfügig ist.

*Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen*

HANS BROCKMANN und HELMUT LACKNER

Eingegangen am 27. Juli 1961

[1]) BROCKMANN, H., u. H. LACKNER: Naturwissenschaften **47**, 230 (1960). — [2]) BROCKMANN, H.: Angew. Chem. **72**, 943 (1960).

## Zur Hemmung des strahlenchemischen Eiweißabbaus durch Strahlenschutzstoffe

Der radiationschemische Eiweißabbau wird, wie bereits bekannt, durch Cystein und Ascorbinsäure gehemmt[1]). Ich prüfte nun, ob die genannten Stoffe den photochemischen Eiweißabbau[2]) ebenfalls vermindern. Ferner untersuchte ich, ob der photochemische und der radiationschemische Eiweißabbau auch durch andere Stoffe gehemmt werden können. — Als Testobjekt benutzte ich verdünnte Pferdealbuminlösungen (etwa 0,05 g kristallisiertes Pferdealbumin/100 ml Lösung. Lösungsmittel = NaCl-Phosphatpuffer $p_H$ 7,4)[3]). Die Bestrahlung der luftdicht abgeschlossenen Lösungen erfolgte 5 Std lang mit dem ungefilterten Licht einer Hg-Dampfhochdruckquarzlampe [Apparatur bei WELS[4])] oder 10 Std lang mit hohen Röntgendosen (160 kV, 20 mA; Gesamtstrahlendosis am Objekt etwa 660 kr). Die Schutzstoffe wurden (als neutral reagierende wäßrige Lösungen) erst unmittelbar vor Bestrahlungsbeginn zu den Eiweißlösungen hinzugesetzt. Eiweißbestimmung mit der Biuretreaktion[5]).

Es zeigte sich, daß der photochemische Eiweißabbau ebenso wie der radiationschemische Eiweißabbau durch Cystein und Ascorbinsäure stark vermindert wurde. Beide Vorgänge wurden ferner durch folgende Stoffe gehemmt: 1. Reduzierend: Homocystein, Glutathion, Cysteinamin, Cystinamin, Mercaptoäthylguanidin, 5-Mercaptomethylpyridoxin, Natriumthioglykolat. 2. Nichtreduzierend: Aliphatische Verbindungen (Aminosäuren: Glykokoll, Alanin, Serin, Valin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Aminobuttersäure. Amine: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylamin. Karbonsäuren: Ameisen-, Essig-, Propion-, Buttersäure) und aromatische Verbindungen (Aminosäuren: Phenylalanin, Dopa,

Tyrosin, Tryptophan, Histidin. Amine: Tyramin, Tryptamin, Histamin. Karbonsäuren: Benzoesäure, Phenylessigsäure. o-, m-, p-Aminobenzoesäure. Die wirksame Schutzstoff-Konzentration betrug in diesen Versuchen in der Regel $3 \cdot 10^{-3}$ mol. Eine Ausnahme fand sich in dieser Hinsicht jedoch bei den nichtreduzierenden aliphatischen Verbindungen; um durch diese Stoffe auch eine Hemmung des photochemischen Eiweißabbaus erzielen zu können, war eine größenordnungsmäßig höhere Konzentration ($3 \cdot 10^{-2}$ mol) erforderlich. — Der Schutzstärke nach lassen sich die geprüften Stoffe in drei Gruppen einteilen: 1. Nichtreduzierende aliphatische Verbindungen = schwach wirksam. 2. Reduzierende aliphatische Verbindungen = stark wirksam. 3. Nichtreduzierende aromatische Verbindungen = sehr stark wirksam. Diese Unterschiede gelten für die Hemmung des photochemischen und des radiationschemischen Eiweißabbaus in grundsätzlich gleicher Weise. Sie werden für den radiationschemischen Eiweißabbau durch das in der Fig. 1 dargestellte Versuchsergebnis verdeutlicht.

Weitere Versuche ergaben Hinweise auf den Mechanismus der Schutzstoffwirkung. A. Photochemischer Eiweißabbau: Er wurde auch dann gehemmt, wenn die Schutzstofflösungen sich während der UV-Bestrahlung nicht wie bisher in den Eiweißlösungen, sondern vor denselben befanden. Da auch die Stärke der Schutzwirkung bei beiden Versuchsanordnungen weitgehend übereinstimmte, muß man annehmen, daß die Schutzwirkung im wesentlichen durch die UV-Absorption der Schutzstoffe, eine physikalische Filterwirkung also, zustande kommt. — B. Radiationschemischer Eiweißabbau: Bekanntlich entstehen in röntgenbestrahlten wäßrigen Lösungen oxydierende Radikale ($OH^{\cdot}$ und $HO_2^{\cdot}$)[6]. Anscheinend sind solche Radikale an dem radiationschemischen Eiweißabbau in meinen Versuchen ursächlich beteiligt, denn wenn ich in Vergleichslösungen OH-Radikale auf anderem Wege erzeugte (photochemische Zersetzung von $H_2O_2$), fand sich ebenfalls ein starker Eiweißabbau. Im Hinblick darauf, daß manche organischen Stoffe als Radikalfänger wirken[7], liegt für die Schutzstoffwirkung folgende einfache chemische Erklärung nahe. Die in den röntgenbestrahlten Eiweißlösungen entstehenden oxydierenden Radikale dürften durch die Schutzstoffe bereits abgefangen werden, bevor sie die Spaltung der Eiweißmolekeln herbeiführen können (competitive inhibition). — Es sei dahingestellt, ob die sehr starke Schutzwirkung der aromatischen Stoffe gegen Röntgenstrahlen durch diesen chemischen Mechanismus allein erklärt werden kann. Wir haben bereits darauf hingewiesen[8], daß dabei auch Energiewanderungs- und -verteilungsvorgänge mehr physikalischer Natur eine Rolle spielen könnten, die ursächlich mit den $\pi$-Elektronen der benzoid-ringförmigen Struktur dieser Stoffe in Verbindung stehen.

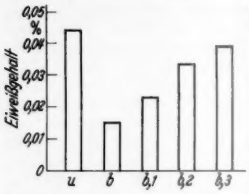



Fig. 1. Hemmung des radiationschemischen Eiweißabbaus (Biuretreaktion). *u* unbestrahlt, *b* röntgenbestrahlt (etwa 660 kr). *1* Alanin, *2* Cysteamin, *3* Phenylalanin. Schutzstoffkonzentration $3 \cdot 10^{-3}$ mol. Näheres s. Text

Herrn cand. med. Paul danke ich für seine Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

*Pharmakologisches Institut der Universität, Greifswald*

Kurt Flemming*)

Eingegangen am 15. April 1961

*) Jetzige Anschrift: Biophysikalische Abteilung des Heiligenberg-Instituts, Heiligenberg (Baden).

[1]) Flemming, K.: Naturwissenschaften **44**, 516 (1957). — [2]) Mitchell, J.S., u. E.K. Redeal: Proc. Roy. Soc. [London] **167**, 342 (1938). — Fiala, S.: Biochem. Z. **318**, 67 (1948). — Kaplan, J.G., D.H. Andrews u. M.J. Fraser: J. Colloid Sci. **9**, 203 (1954). [3]) Muralt, A. v.: Einführung in die praktische Physiologie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1947. — [4]) Wels, P.: Pflügers Arch. ges. Physiol. **223**, 395 (1930). — [5]) Beisenherz, G., H.J. Boltze, Th. Bücher u. a.: Z. Naturforsch. **8b**, 555 (1953). — [6]) Weiss, F.: Nature [London] **153**, 748 (1944). — Dainton, F.S.: J. Phys. Colloid Chem. **52**, 490 (1948). — Allen, A.O.: Disc. Faraday Soc. **12**, 79 (1952). — [7]) Förster, Th.: Fluorescenz organischer Verbindungen. Göttingen: Vandenhoek & Ruprecht 1951. — Schenck, G.O.: Angew. Chem. **69**, 579 (1957). — [8]) Flemming, K.: Habil.-Schr., Greifswald 1959. — Vortrag auf der Arbeitstagg. für Biophysik, Berlin 1960 (im Druck).

## Magnesium — ein Vitamin E-Synergist?

Im Jahre 1953 haben mehrere Autoren — sicherlich unabhängig voneinander — über Experimente berichtet, welche einen Zusammenhang zwischen *parenteral* zugeführtem Magnesium und Vitamin E im Stoffwechselgeschehen vermuten lassen. Emmrich und Petzold[1]) fanden, daß die Fettinfiltration der regenerierenden Rattenleber (nach Teilresektion derselben) signifikant geringer ist, wenn Magnesiumchlorid subcutan appliziert wird. Pacilli[2]) stellte den gleichen Effekt nach Tocopherolgaben fest. Azevedo[3]) erwähnt, daß Ratten bei völlig magnesiumfreier Kost steril werden. Im Jahre 1955 behandelte Osten[4]) periphere Durchblutungsstörungen mit Vitamin E und konstatierte in einer Versuchsreihe, daß diese Therapie deutlich erfolgreicher wurde, wenn er zusätzlich Magnesiumascorbinat i. v. gab. Eine kombinierte Behandlung mit Vitamin E und dem Magnesium-Antagonisten Calcium (als Gluconat i. m. verabreicht) erwies sich dagegen weniger günstig als mit Vitamin E allein.

Diese Beobachtungen würden bereits genauere Untersuchungen über mögliche oder sogar wahrscheinliche Zusammenhänge rechtfertigen. Es kommt aber hinzu, daß bei einer ganzen Anzahl von Indikationen sowohl die Therapie mit Magnesium i. m. oder i. v. wie auch mit Vitamin E als erfolgreich bekannt ist. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien hier genannt: Coronarsklerose, Coronarthrombose, Cerebralsklerose, Cerebralthrombose, Angina pectoris, Apoplexie, Hypertonie, Thrombophlebitis, akuter Myokardschaden, Lebererkrankungen verschiedener Genese, klimakterische Beschwerden, Dysmenorrhoe, Neurodermitiden, endogene Ekzeme, Pruritus.

Um nun zu prüfen, ob ein Synergismus Magnesium-Vitamin E vorliegt, wurden zunächst Vorversuche (zusammen mit H. Ackermann) an Hühnerküken ausgeführt. Die Tiere erhielten eine vollsynthetische E-Mangeldiät (Kontrolle) bzw. zusätzlich reines Vitamin E (als Tocopherolacetat p. o.) oder Magnesium-Thiosulfat i. m. In jeder der drei Gruppen befanden sich 12 Tiere von gleicher Rasse (Leghorn), gleichem Geschlecht (weiblich) und gleichem Alter. Der Versuch lief über 8 Wochen. Das Futter wurde ad libitum gegeben, Vitamin E und Magnesium jedoch streng dosiert. Als vorläufiges Ergebnis wurde konstatiert, daß die Tiere der Magnesiumgruppe sich fast ebenso gut entwickelten wie die der Vitamin E-Gruppe, während die Mangelgruppe weit zurückblieb.

Zwecks genauer Überprüfung dieser Vorergebnisse wurde eine Zusammenarbeit mit dem Veterinär-Pathologischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig (Direktor: Prof. Dr. med. vet. K. Potel) vereinbart. Die erste dort durchgeführte Versuchsreihe (ebenfalls mit Hühnern) scheint unsere Beobachtungen zu bestätigen. Weitere Versuche sind angelaufen.

Eine Erklärung für die bisherigen Resultate kann zunächst nicht gegeben werden. Vielleicht mobilisiert Magnesium, das als Enzymaktivator bekannt ist, fixierte E-Reserven. Wäre dem so, dann ist es nicht als E-Synergist zu betrachten. Dann aber müßte seine Wirksamkeit bei Ausdehnung der Versuche über Generationen irgendwann erlöschen. Vielleicht aber ist ein echter Synergismus vorhanden, der ohne Zweifel für die Humanmedizin von Interesse sein müßte, was für andere E-Synergisten (Methylenblau, Selen) keineswegs zutrifft.

Über weitere Ergebnisse unserer Forschungen auf diesem Gebiet wird berichtet werden.

*Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Ernährung, Potsdam-Rehbrücke*

O. Selisko

Eingegangen am 15. Mai 1961

[1]) Emmrich, R., u. H. Petzold: Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Path. Pharmak. **217**, 10 (1953). — [2]) Pacilli, N.: Osped. Magg. **41**, Heft 5 (1953). — [3]) Azevedo, A.: J. Amer. Inst. Homeopathy **46**, 299 (1953). — [4]) Osten, W.: Int. Z. Vit.-Forsch. **26**, 19 (1955).

## Nachweis einer blutdrucksteigernden Substanz in Colostrum

Wir haben früher nach i. v. Injektion von Colostrum von Kühen und Schweinen bei Hunden eine Blutdrucksteigerung beobachtet[1]). Diese Erscheinung haben wir am Beispiel des Rindercolostrums näher untersucht und dabei folgendes festgestellt: Die Blutdruckwirkung erscheint einige Tage vor dem Kalben, zu dem Zeitpunkt, zu dem das schlaffe Euter der Kuh wieder in das Lactationsstadium eintritt und Colostrum zu bilden beginnt; sie fehlt in der normalen Kuhmilch und in der serösen Flüssigkeit des Euters der hochträchtigen, „trockengestellten" Kuh. Die blutdrucksteigernde Wirkung ist an eine

Substanz gebunden, die bei der Dialyse gegen stehendes Wasser die Cellophanmembran rasch durchdringt. Sie gehört also einer niedermolekularen Substanz an. Ihre höchste Konzentration im Colostrum erreicht sie etwa am 2. bis 3. Tag nach dem Kalben. Pro ml Colostrum entspricht ihre Wirkung etwa der von 2 bis 5 $\gamma$ Noradrenalin. Gegenüber der normalen Milch ist das Colostrum unter anderem noch gekennzeichnet durch den Besitz von Colostrokininogen, eines Eiweißes, aus dem durch Kallikrein oder Trypsin ein Polypeptid, das Colostrokinin, abgespalten wird, das chemisch und pharmakologisch von Kallidin oder Bradykinin ununterscheidbar ist[2]). Colostrokininogen ist, wie die vasopressorische Substanz, im Colostrum vor dem Kalben nachweisbar. Beide Stoffe fehlen in der Milch nach dem Übergang von Colostrum in gewöhnliche Milch. Die vasopressorische Substanz ist kochbeständig auch in saurer Lösung, nicht dagegen in alkalischer. Durch Trypsin und Chymotrypsin, ferner durch Extrakte oder Homogenate aus Leber und Niere wird sie auch in $O_2$-Gegenwart nicht angegriffen. Beim Enteiweißen des Colostrums durch Trichloressigsäure bleibt die pressorische Aktivität im Überstand. Beim Vermischen von 1 Teil Colostrum mit 2 Teilen Alkohol oder Aceton bleibt die Substanz in der Lösung, aus der sie durch weitere Alkohol- oder Acetonzugabe mit dem Eiweiß ausgefällt wird. Die höher gereinigte Substanz gibt keine positive Eisenchlorid- oder Jodreaktion; sie läßt sich papierchromatographisch von Noradrenalin und Adrenalin trennen.

Pharmakologisch ist die Substanz gekennzeichnet durch ihre blutdrucksteigernde Wirkung. Die Form der Blutdruckkurve gleicht der von Noradrenalin; sie ist verschieden von der von Adrenalin, Tyramin, Oxytyramin, Serotonin, Angiotensin und Vasopressin. Im Gegensatz zum Noradrenalin oder Adrenalin vermag die Substanz die isolierte Kaninchenaorta nicht zu kontrahieren. Nach Unterbindung der Nebennieren ist die Wirkung der Substanz nur ebenso stark abgeschwächt wie die von Noradrenalin, während die des Nikotins völlig aufgehoben ist; demnach wirkt sie nicht über eine Noradrenalinausschüttung aus dem Nebennierenmark.

Mit der weiteren Charakterisierung der Substanz sind wir beschäftigt.

*Klinisch-Chemisches Institut an der Chirurgischen Klinik der Universität, München (Vorstand: Prof. Dr. Dr.* E. WERLE)

E. WERLE und A. SCHMAL

Eingegangen am 23. Mai 1961

[1]) WERLE, E., u. L. HENSELMANN: Vgl. HENSELMANN, L.: Diss. (Med.) München 1959. — [2]) WERLE, E., u. I. TRAUTSCHOLD: Z. Biol. **112**, 169 (1960). — GUTH, P.S.: Brit. J. Pharmacol. **14**, 549 (1959).

## Nachweis von mütterlichen Proteinen und TMV-Antikörpern in der Dottersackflüssigkeit von Kaninchenfruchtblasen zur Zeit der Nidation

Es gibt eine Reihe von Beispielen dafür, daß Proteine des mütterlichen Organismus direkt in die wachsenden Oozyten gelangen. Mit serologischen Methoden wurde außerdem die Ähnlichkeit der Dotterproteine in Hühnereiern mit denen des Hennenblutes bewiesen. Bei Ratten konnte MAYERSBACH[1]) zeigen, daß im letzten Drittel der Schwangerschaft vor allem über den Dottersack und nicht über die Plazenta auch „Fremd"-Proteine vom Fetus resorbiert werden. Es war bisher aber nicht gelungen, experimentell nachzuweisen, ob vor der Plazentation schon Proteine von den Fruchtblasen aufgenommen werden.

Beim Kaninchen nidiert der Keim im Laufe des 8. Tages der Trächtigkeit. Gleichzeitig sinkt der $p_H$-Wert der Dottersackflüssigkeit von etwa 9,0 auf 7,2[2]). Unsere Untersuchungen ergaben, daß vor der Nidation kein Eiweiß in dem Blastozoel vorhanden ist. Während der Nidation erreicht die Eiweißmenge pro ml Fruchtblasenflüssigkeit am Ende des 8. Tages Werte, die quantitativ der Eiweißmenge pro ml Blutserum der Mutter fast gleich sind. Die qualitative Übereinstimmung der Eiweißfraktionen wiesen wir durch den Vergleich der Chromatogramme, die nach papierelektrophoretischer Trennung erhalten wurden, nach. In der Mitte des 8. Tages nach dem Deckakt (p. c.) dringen also Proteine der Mutter in die Dottersackflüssigkeit ein. Zu dieser Zeit ist eine funktionsfähige Plazenta noch nicht vorhanden. Wie der Transport der Eiweißmolekeln vor sich geht, ist noch nicht genauer bekannt. Es gibt eine Reihe von Hinweisen dafür, daß die Fruchtblase selbst eine aktive Rolle in dem Prozeß der Proteinresorption spielt. Über diese Frage und die ausführlichen Ergebnisse der Untersuchungen über den Eiweißgehalt der Dottersackflüssigkeit des Kaninchens vor, während und nach derNidation wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Um den Befund des Eiweißüberganges zu erhärten und um nachzuweisen, ob die Proteine direkt aus dem Serum in die Dottersackflüssigkeit gelangen, wurde das für Kaninchen nicht pathogen wirkende Tabakmosaik-Virus (TMV) belegten weiblichen Kaninchen intravenös injiziert und damit die Antikörperbildung angeregt. Ein Versuch an vier Tieren ergab folgendes:

Zwei Tiere wurden 6 Tage und 22 Std p. c. getötet. Der Titer, der im Serum unmittelbar vor der Tötung festgestellt wurde, betrug bei einem Tier 1/32, bei dem anderen 1/8. Die Blastozysten wurden aus den Uterushörnern dieser Tiere ausgespült, nach mehrmaligem Waschen in physiologischer Kochsalzlösung angestochen und die Dottersackflüssigkeit nach Zentrifugieren auf ihren Titer geprüft. Zu dieser Zeit waren keine Antikörper nachweisbar. Zwei andere Tiere wurden in der gleichen Weise vorbehandelt. Ein Weibchen wurde 7 Tage und 19 Std p. c. laparotomiert. Die Fruchtblasen wurden angestochen und die Dottersackflüssigkeit gewonnen. Jede Verunreinigung durch mütterliches Blut ist vermieden worden. Der Titer im Serum der Mutter betrug in diesem Falle 1/256, in der fetalen Dottersackflüssigkeit 1/128. Bei dem anderen Tier betrug der Titer 8 Tage und 2 Std p. c. im Serum 1/128, der der Dottersackflüssigkeit der Fruchtblase, die ebenfalls nach Laparotomie gewonnen wurde, 1/32.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt, daß Antikörper der Mutter am 8. Tage p. c. in der Dottersackflüssigkeit der Embryonen nachweisbar sind. Dieses stimmt mit den Beobachtungen des Eintrittes von mütterlichem Eiweiß in die Dottersackflüssigkeit absolut überein. Zu dieser Zeit können die Antikörper oder Eiweiße nur direkt vom Serum über den Dottersack in den jungen Keim gelangen. Wenn schon zur Zeit der Nidation — also vor der Plazentation — Eiweiß des mütterlichen Serums und spezifische Globuline (TMV-Antikörper), die für die Eiweißsynthese des Feten normalerweise nicht gebraucht werden, in den jungen Keim übertreten, so ist damit die Vorstellung gerechtfertigt, daß auf diesem Wege auch Frühinfektionen ausgelöst werden können. Es wäre möglich, daß diese eine der Ursachen der frühembryonalen Sterblichkeit vor oder bei der Plazentation, die z.B. bei der Herdensterilität beobachtet worden ist, sein könnten.

Herrn Dr. C. WETTER von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Virusserologie, sind wir für die Überlassung des Tabakmosaikvirus und für Ratschläge und Hilfe bei der Durchführung eines Teiles der Versuche zu großem Dank verpflichtet. Für alle Titerbestimmungen wurde Antigen in der Verdünnung 1:100 verwendet.

*Abteilung für Entwicklungsphysiologie im Max-Planck-Institut für Tierzucht und Tierernährung, Mariensee/Trenthorst*

G. H. M. GOTTSCHEWSKI und W. ZIMMERMANN

Eingegangen am 18. Mai 1961

[1]) MAYERSBACH, H.: Z. Zellforsch. **48**, 479 (1958). — [2]) ZIMMERMANN, W.: Zool. Anz. **24**, Suppl. 143 (1961).

## Polarity Reversal in *Dryopteris* Protonema

When the young *Dryopteris* protonema reaches a stage composed of several cells, usually a gland-like papilla is differentiated at the tip of the terminal cell. Contrary to this, the rhizoids tend to be formed in basal regions but scarcely in the terminal cell. This morphogenetic polarity coincides with the polar pattern of plasmolysis. That is, when a protonema is immersed in 1 M urea solution, as a rule, the plasmolysis begins to occur at the apical end of each cell composing the protonema[1]),[4]) (Fig. 1 B). This polar occurrence of the plasmolysis cannot be modified even if the intracellular elements are disarranged in various directions by means of a strong centrifuging at 50,000 times gravity, so that the polarity seems to be based on some polar differentiation of the cortical cytoplasm that is hardly movable by a centrifugal force. If the protonema is cultured with a medium containing indole-

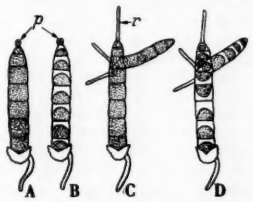



Fig. 1. A, normal young protonema; B, plasmolysis of the same in 1 M urea solution; C, ramification in dark-treated individual; D, plasmolysis of the same. *p*, terminal papilla; *r* terminal rhizoid

triacetic acid at 1 to 10 ppm, sometimes the morphogenetic polarity is reversed and a rhizoid, instead of a papilla, is differentiated at the terminal[3]). The present authors obtained a similar reversal of the polarity axis by means of a dark treatment as reported in this article.

The material is *Dryopteris varia*. Fresh spores were dusted in KNOP's solution diluted to 1/5 in concentration, and were incubated at about 25° C under a constant light condition at about 900 lux illuminated by use of a 6 W white light fluorescent lamp equipped in a thermostat whose inner wall was painted white. The spores were germinated 6 days after the incubation. At 3-, 4-, 5-, 6- or 7-celled stage of the protonema development, they were darkened for 3, 5, 7 and 10 days at the same temperature, and then were replaced to the same illumination as before. On the other hand, the same sporelings germinated in the incubator were cultured in another incubator whose wall was made of transparent vinyon, the temperature being also controlled approximately at 25° C. These sporelings, therefore, grew under diffuse light of the laboratory with diurnal alternation of the light. Some of those cultured in the latter incubator were also dark-treated for 5 days and were replaced to the light condition.

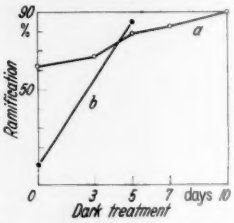



Fig. 2. Occurrence of ramification in the protonema after dark treatments. *a*, cultured under fluorescent lamp at about 900 lux; *b*, cultured under normal diffuse light

Placed in the dark, the cells were inactivated and the growth of protonema almost ceased. Replaced to the light condition, outgrowth of protonema broke out usually at a subterminal cell (Fig. 1 C). On this occasion, the protonema is ramified into two branches, one originated from the terminal cell of the primary protonema and the other outgrew from a subterminal cell. Relation between the occurrence of the ramification and the duration of the dark treatment is shown in Fig. 2. There, it is evident that the longer the duration of a dark treatment, the higher becomes the ratio of ramification by the incubation at 900 lux illuminated with a fluorescent lamp. The ramification also appears in the control lots in both incubators. Its ratio, however, is much higher under the artificial illumination than under the natural diffuse light. This difference and the above variation in the dark treatment strongly imply that the ramification is conditioned by deficiency of light.

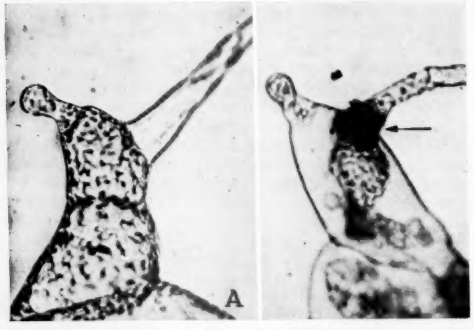



Fig. 3. A, formation of a papilla and a rhizoid in the terminal cell after a dark treatment; B, the same detecting the localization of metallophilic cytoplasm (arrowed) at the base of the rhizoid, in which the protonema cells are undergoing plasmolysis with the testing procedure

An interesting affair is that very frequently the formation of terminal papilla is inhibited, but instead, a rhizoid is formed at the tip of the original protonema (Fig. 1 C) when a young protonema is dark-treated before formation of the papilla. If a protonema that already formed the terminal papilla is dark-treated, also a rhizoid is differentiated beside the terminal papilla, as a result, in such a case, both a papilla and a rhizoid are observable rizing from the same cell (Fig. 3). Detecting the metallophilic cytoplasm, peculiar to the rhizoid, by use of Ni ions according to the method that was reported formerly[4]), only the base of the rhizoid exhibits metallophilia (Fig. 3). This verifies that the one is a papilla but the other is a rhizoid.

Immersing the ramified protonema in 1 M urea solution, the peculiar polar plasmolysis also appears in each of the constituent cells as aforementioned. However, in the first and the second cells basalwards from the part of ramification, direction of the polar plasmolysis is sometimes reversed (Fig. 1 D). It is certain that these cells were formed prior to the occurrence of the ramification, so that, originally they might have exhibited the usual polarity in direction of the plasmolysis before, as aforesaid, and it seems to have been reversed after the ramification. The cell at which the outgrowth is branching does not display polarity in plasmolysis (Fig. 1 D). Therefore, the polarity reversal is considered to have been brought about by the outgrowth, while its true mechanism is still obscure. But, if a slight leap in discussion is permitted, it seems that the dark treatment diminishes cellular activity in growth leaving the highest potential in possibility of being reactivated only at a subterminal region that is the prospective site of the meristem differentiation at a later stage. Evocation occurs first in such a region when the sporeling is replaced to the light condition resulting in the outgrowth at the same site. This interpretation seems valid considering the similar evocation of a subterminal cell when the sporeling is replaced to normal medium after inhibition of growth by use of colchicine[2]). The region at which the outgrowth is rising seems to acquire a basal character, i.e. basalization, and a part further from this is bestowed apical properties, exhibiting the polarity reversal in plasmolysis. Frequent formation of rhizoids around this region (Fig. 1 C) is another evidence to the basalization.

*Biology Department, Yamagata University, Yamagata, Japan*

SINGO NAKAZAWA and TAMOTSU OOTAKI

Eingegangen am 8. Mai 1961

[1]) IGURA, I.: Bot. Mag., Tokyo **68**, 119 (1955). — [2]) NAKAZAWA, S.: Phyton (Argentina) **12**, 59 (1959). — [3]) NAKAZAWA, S.: Protoplasma **52**, 1 (1960). — [4]) NAKAZAWA, S.: Sci. Rep. Tôhoku (Imp.) Univ. Ser. IV, **27**, 21 (1961). — [5]) NAKAZAWA, S., u. A. TSUSAKA: Naturwissenschaften **46**, 609 (1959).

## Nuclear Structure of Living Saccharomycodes Ludwigii

The importance of studying the structure of the nucleus in living yeast cells has been emphasized recently[1]). However, when compared with the numerous published papers on yeast cytology, reports on the living yeast nucleus are few[2]),[3]),[4]), and the invisibility of the nucleus has been generally atributed to the presence of a large quantity of ribonucleic acid in the cytoplasm of the cell. Whether the type of growth medium used for culturing yeast cells or the physiological age of the culture has any relationship to the visibility of the nucleus has not been sufficiently explored.

In an attempt to locate the nucleus in living cells of *Saccharomycodes ludwigii*, the organism was cultured in a variety of media and examined at regular intervals with a Spencer phase contrast microscope. When cells were grown in a 6·0% Difco Malt Extract or barley malt wort medium of S.G. 1·015 and $p_H$ 4·6 prepared in the laboratory, the nucleus could be seen after three days and continued to be visible up to six days in living cells. Staining with dilute LUGOL's solution revealed the absence of glycogen in these cells. When the glycogen content was high the nucleus could not be seen. Culturing cells in a minimal growth medium and allowing them to age enables a gradual depletion of accumulated glycogen which otherwise masks the nucleus. Whether or not the content of other reserve materials such as ribonucleic acid, is also lower in these cells has not been determined.

When the nucleus is visible in living cells, it is generally spherical, situated outside the vacuole and possesses a clear-cut nuclear membrane enclosing formed structures in the nucleoplasm (Figs. 1 a and b). The thickness of the nuclear membrane may be due to cytoplasmic or nuclear material lining its outer or inner surfaces. The slight change in the shape of the nucleus, at times seen (Fig. 1 b) appears to be due to the pressure exerted by the large vacuole and the limited space available in the cell. The nucleus is not homogeneous but contains visible structural details which have not been observed by some workers[5]),[6]). Staining with Giemsa showed that the nucleus (Fig. 1 c) divides by a simple process of elongation and

constriction (Fig. 1d) during which the nuclear membrane appears to persist. This has been confirmed by electron microscope studies[7]). In Fig. 1e the nucleus can be seen in the mother cell and bud. Feulgen technique revealed the presence of deoxyribonucleic acid only in the nucleus and not in the vacuole. The absence of vacuoles in actively dividing cells precludes the view that the vacuole is a permanent cell structure[5]).

The presence of a nuclear structure in yeast similar to that of higher organisms and the possibility of evolving improved staining techniques for light and electron microscopy offer the hope of a study of chromosome behavior in yeast.

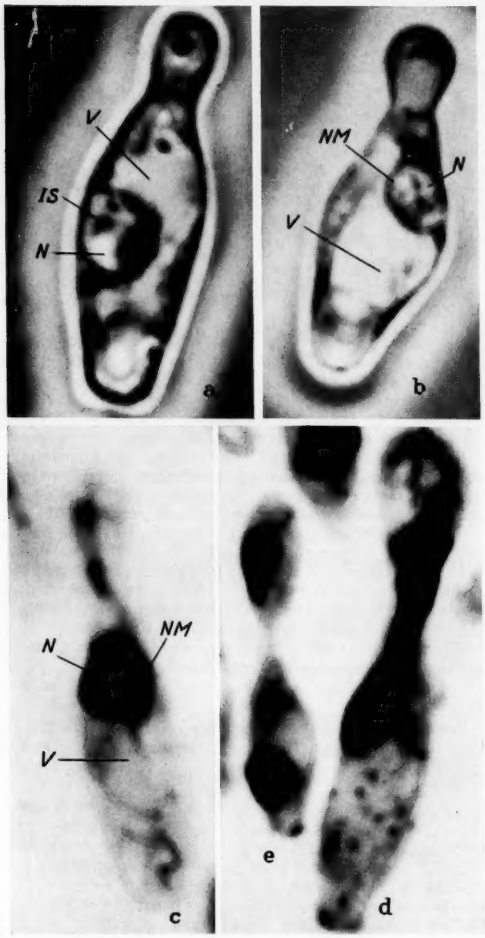



Fig. 1. a and b Living cells (Phase contrast). × 5,600. c, d and e Cells stained with HCl-Giemsa × 5,600. *N* Nucleus; *V* Vacuole; *NM* Nuclear membrane; *IS* Internal structure

Financial assistance from the U.S. Public Health Service is gratefully acknowledged.

*Division of Bacteriology, Department of Dairy and Food Science, Cornell University, Ithaca, N.Y. (U.S.A.)*

T. R. Thyagarajan and H. B. Naylor

Eingegangen am 13. April 1961

[1]) Subramanian, M. K.: Proc. Indian Acad. Sci., Sect. B **51**, 66 (1960). — [2]) Royan, S.: Proc. Indian Acad. Sci., Sect. B **44**, 47 (1956). — [3]) Thyagarajan, T. R., and M. K. Subramanian: Naturwissenschaften **44**, 68 (1957). — [4]) Müller, R.: Naturwissenschaften **43**, 428 (1956). — [5]) Mundkur, B. D.: J. Bacteriol. **68**, 514 (1954). — [6]) Townsend, G. F.: Stain Technol. **30** (1), 40 (1961). — [7]) Hashimoto, T., S. F. Conti and H. B. Naylor: Nature [London] **182**, 454 (1958).

## Chloroplastenzahl und Valenzstufe bei Kohlkreuzungen

In gleicher Weise wie bei der Zuckerrübe[1]), [2]) und Kartoffel[3]) lassen sich auch bei verschiedenen Subspecies von Brassica oleracea, wie Blumen-, Grün-, Braun-, Rosen-, Markstamm- und Wirsingkohl sowie Kohlrabi tetraploide Formen von diploiden durch Auszählen der Chloroplasten in den Spaltöffnungen trennen. Die Anzahl der Chloroplasten betrug bei diploiden Formen stets $15 \pm 2$, bei polyploiden $21 \pm 2$.

Dies gilt auch für colchicinbehandelte Bastarde der verschiedenen Subspecies. Die Auszählung kann bereits an Pflanzen im 3. bis 4. Blattstadium vorgenommen werden und ist im Gegensatz zur Chromosomenzählung an keine besonderen Vorbedingungen geknüpft. Zwar liefert die Chromosomenzählung in den PMZ noch verläßlichere Ergebnisse, doch kommen diese für den Züchter in der Regel zu spät. Die Auswertung von Quetschpräparaten somatischer Zellen wiederum wird durch die zahlreichen Fetteinschlüsse des Kohls bzw. durch zeitweise sehr niedrige Zellteilungsraten außerordentlich erschwert.

Die Methode wurde bisher an über 50 verschiedenen Elternformen und Kreuzungskombinationen angewendet und führte — nach genauer Überprüfung durch Chromosomenzählung — nur in 4% der Fälle zu Fehlschlüssen.

*Institut für Pflanzenzüchtung der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin, Groß-Lüsewitz über Rostock*

G. Meinl und J. Schreiter

Eingegangen am 19. Mai 1961

[1]) Mochizuki, A., u. N. Sueoka: Cytologia, Tokyo **20**, 358 (1955). — [2]) Butterfass, Th.: Züchter **28**, 309 (1958). — [3]) Meinl, G., u. D. Rothacker: Z. Bot. (im Druck).

## Geschlechtsbestimmung bei der Fliege Phormia regina

Die diplogenotypische Geschlechtsbestimmung wird bei zahlreichen Organismen durch einen cytologisch ausgeprägten Geschlechtschromosomen-Apparat vorgenommen, bei dem sich nach der Lokalisation der Geschlechtsfaktoren zwei Grundtypen unterscheiden lassen: 1. Das Y-Chromosom ist für die Geschlechtsrealisation bedeutungslos; das Geschlecht wird allein durch das Zahlenverhältnis der X-Chromosomen zu den Autosomen bestimmt [*Drosophila*[1]), *Rumex*[2])]. 2. Das Y ist Träger des geschlechtsentscheidenden dominanten Faktors [*Melandrium*[3])]. Nach welchem Prinzip ein bestimmter XY-Geschlechtschromosomen-Mechanismus jeweils funktioniert, läßt sich nur in wenigen, methodisch günstigen Fällen durch die cytogenetische Analyse von Individuen mit abgeänderten Chromosomenbeständen (Heteroploiden, Chromosomenmutationen) entscheiden. Die geschlechtsentscheidende Rolle des Y bei Vorliegen eines cytologisch erkennbaren Heterosomen-Mechanismus wurde bisher nur bei der Blütenpflanze *Melandrium*[3]) und bei Säugern [Maus[5]), Mensch[6])], bei anderen Tieren noch nicht nachgewiesen.

Die zur Familie *Calliphoridae* (*Diptera*) gehörende Art *Phormia regina**) besitzt $2n = 12$ Chromosomen[4]). Die heterochromatischen Geschlechtschromosomen zeichnen sich vor den Autosomen durch ihre geringe Größe aus, wobei das Y kleiner ist als das X. Daß das Y-Chromosom Träger des ♂-Realisators ist, ergab sich aus Versuchen mit röntgeninduzierten Translokationen.

Die Bestrahlung von ♂♂ (Spermien) lieferte neben mehreren autosomalen Translokationen, durch die alle Autosomen markiert und in ihrem geschlechtsunabhängigen Erbgang verfolgt werden konnten, eine reziproke Translokation (Y-I) zwischen dem Y und einem Autosom. Sie fand sich heterozygot bei allen untersuchten ♂♂ in der Nachkommenschaft aus der Kreuzung eines normalen ♀ mit einem $F_1$-♂, dessen Vater bestrahlt worden war, während alle ♀♀ normal waren. Auch in den Folgegenerationen wurde Y-I ausschließlich in ♂ Linie vererbt. Dabei traten infolge von Non-Disjunction der Geschlechtschromosomen sowie durch unregelmäßige Verteilung der Translokationschromosomen in der Meiose drei Sorten von Ausnahme-♂♂ auf. Unter insgesamt 340 meist als Puppen geprüften ♂♂ mit der Y-Translokation fanden sich zwei Tiere, die außer dem vollständigen Chromosomenbestand ein zweites X besaßen und sich als ♂ erwiesen. Da die ♀♀ die Chromosomenkonstitution $2A + 2X$ haben, Individuen mit $2A + 2X + Y$ jedoch ♂ sind, muß das Y von *P. regina* Träger des ♂-Differentiators sein.

Weitere 39 Ausnahme-♂♂ besaßen die Konstitution $2A + X + l(\text{Y-I})$, wobei $l$(Y-I) das aus der Vereinigung des linken (= kürzeren) Schenkels von Autosom I mit dem einen

Abschnitt des Y entstandene Translokationschromosom bedeutet. Solche Ausnahme-♂♂ mit Duplikation des I*l*-Schenkels und Deficiency des einen Y-Abschnittes sind in ihrer Entwicklung gehemmt und sterben im allgemeinen während der Puppenphase ab. Selten gelingt die Metamorphose zu jungen Imagines, die sich dann auch morphologisch als ♂ erweisen. Außerdem traten drei ebenfalls lebensgeschwächte ♂♂ mit dem Chromosomenbestand $2A + 2X + l$ (Y-I) auf, von denen eines als Imago mit normal ausgebildeten ♂ Geschlechtsorganen untersucht werden konnte. Das Translokationschromosom *l* (Y-I) muß daher den für die Geschlechtsrealisation verantwortlichen Abschnitt des Y enthalten.

Daß der XY-Geschlechtschromosomen-Mechanismus bei *P. regina* nicht wie bei *Drosophila*[1]) genetisch wie ein XO-Mechanismus funktioniert, ergab sich außerdem durch das Auftreten von Ausnahme-♀♀ des Y-Translokationsstammes. Unter den als Puppen präparierten ♀♀, die an der Ausbildung der Eiröhren eindeutig als solche zu erkennen sind, fanden sich neben einem Tier mit 3X mehrere in ihrer Entwicklung gegenüber den normalen ♀♀ verzögerte Individuen mit nur 1 X. Ein solches XO-♀ konnte mit einem normalen ♂ zur Fortpflanzung gebracht werden. In der Nachkommenschaft waren XO- und XX-♀♀ gleich häufig vertreten, während bei den nur halb so zahlreichen ♂♂ ausschließlich normale XY-Tiere auftraten, da die theoretisch in gleicher Anzahl zu erwartenden ♂♂ ohne X nicht entwicklungsfähig sind.

Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen an *Phormia* und an anderen Calliphorinen wird an anderer Stelle erfolgen.

*Max-Planck-Institut für Meeresbiologie, Abt. Wilhelmshaven* H. BAUER, FRITZ-HELMUT ULLERICH

Eingegangen am 16. Mai 1961

*) Herrn Professor Dr. H. BAUER danke ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen, den Herren Professor Dr. G. STEINER und Dr. LUDWIG, Zoologisches Institut der Universität Heidelberg, für die bereitwillige Überlassung lebender Puppen als Ausgangsmaterial.

[1]) BRIDGES, C. B.: Genetics **1**, 1 (1916). — Amer. Naturalist **56**, 51 (1922). — [2]) ONO, T.: Sci. Rep. Tôhoku (Imp.) Univ. Ser. IV, **10**, 41 (1935). — [3]) WESTERGAARD, M.: Advanc. Genet. **9**, 217 (1958). — [4]) METZ, C. W.: J. exp. Zool. **21**, 213 (1916). — [5]) RUSSEL, L. B.: Science **133**, 1795 (1961). — [6]) FORD, C. E., K. W. JONES, P. E. POLANI, J. C. DE ALMEIDA u. J. H. BRIGGS: Lancet **1959**, 1, 711. — JACOBS, P., u. J. A. STRONG: Nature [Lond.] **183**, 302 (1959).

# Besprechungen

**Berry, A. J.: Henry Cavendish. His life and scientific work.** London: Hutchinson & Co. 1960. 208 S., 7. Fig. u. 4 Tafeln. Gr.-8°. Gzl. 35.— s net.

HENRY CAVENDISH (1731—1810) war einer der genialsten und fruchtbarsten Forscher in der Geschichte der Naturwissenschaft. Seine überragende Bedeutung konnte allerdings erst verhältnismäßig spät voll erkannt werden; denn er hat selbst nur einen Teil seiner Untersuchungen veröffentlicht. Viele seiner bahnbrechenden und weit in die Zukunft weisenden Ergebnisse und Gedanken wurden erst aus seinem Nachlaß bekannt. Kein Geringerer als MAXWELL, der die letzten fünf Jahre seines Lebens auf das Studium von CAVENDISHs Manuskripten verwendete, hat sie für den Druck vorbereitet. 1879, fast sieben Jahrzehnte nach dem Tode ihres Autors, ist dann wenigstens ein Teil dieser wertvollen Abhandlungen und Fragmente veröffentlicht worden. Da die bisher einzige Biographie CAVENDISHs, um 1850 von G. WILSON verfaßt, diese Materialien noch nicht benutzen konnte, war es hoch an der Zeit, auf der Grundlage unseres gegenwärtigen Wissens eine Darstellung des Lebens und wissenschaftlichen Wirkens dieses berühmten englischen Forschers zu geben.

Das Buch von BERRY hat sich diese Aufgabe gestellt. Das erste Kapitel, das sich mit den Vorfahren und den Lebensumständen des menschenscheuen Privatgelehrten beschäftigt, interessiert nicht zuletzt wegen der Begründung für den Umstand, daß CAVENDISH die Universität ohne akademischen Abschluß verlassen hat. Dies kam daher, daß CAVENDISH glaubenslos war und sich vom kirchlichen Leben fernhielt; von den Bewerbern um akademische Grade wurde jedoch damals die Abgabe der Erklärung verlangt, daß sie auf dem Boden der englischen Staatskirche stünden.

Der zweite Abschnitt schildert die Entwicklung der Physik und Chemie im 18. Jahrhundert unter besonderer Berücksichtigung der Phlogiston-Theorie. In den folgenden Kapiteln gibt BERRY eine ziemlich ins einzelne gehende Darstellung der chemischen und physikalischen Forschungen von CAVENDISH, der sich als Meister des methodisch angelegten, gedanklich sorgfältig vorbereiteten Experiments und zugleich als bedeutender Theoretiker erweist. Neben seinen zahlreichen weltberühmten Entdeckungen werden auch die nicht so allgemein bekannten und gewürdigten Leistungen angeführt, zu denen unter anderem die Vorwegnahme des Ohmschen Gesetzes und der Entdeckung des Argons gehört.

Das letzte, neunte Kapitel kennzeichnet CAVENDSHs Stellung und Rolle in der Geschichte der Naturwissenschaft. Mehrere Tafeln und Faksimiles vervollständigen das Bild, das der Leser von dem großen englischen Forscher gewinnt. Eine Gegenüberstellung der von CAVENDISH benutzten Namen mit der modernen chemischen Terminologie und eine kurze Bibliographie schließen das fesselnd und flüssig geschriebene Buch, das sich an einen breiten Leserkreis wendet.

Es scheint mir ein gewisser Mangel der Arbeit zu sein, daß nirgends auf die erkenntnistheoretischen Aspekte der behandelten naturwissenschaftlichen Entdeckungen eingegangen wird. Von dem Hinweis auf CAVENDISHs Religionslosigkeit abgesehen, werden weltanschauliche Fragen überhaupt nicht berührt. Meines Erachtens wäre es angebracht gewesen, beispielsweise jenen Gedanken näher auszuführen, den WALDEN in seiner „Geschichte der Chemie" recht eindringlich zum Ausdruck brachte: „daß gerade CAVENDISH durch seine Forschungsergebnisse entscheidend mit dazu beigetragen hat, die aus der griechischen Antike überlieferte aristotelische Elementenlehre und das auf sie gegründete spekulative Weltbild endgültig zu überwinden und den Weg freizumachen für eine materialistische Naturwissenschaft, die sich auf dem Fundament der erneuerten Atomtheorie DEMOKRITs erhebt."

F. HERNECK (Berlin)

**Buchner, P.: Tiere als Mikrobenzüchter.** Verständliche Wissenschaft, Naturwiss. Abtlg., Bd. 75. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960. VIII, 160 S. u. 102 Abb. Kl.-8°. Gzl. DM 8.80.

Daß P. BUCHNER nach der Neuauflage seines umfangreichen Werkes „Endosymbiose der Tiere mit pflanzlichen Mikroorganismen" (1953) dieses Thema nun in dieser Reihe behandelt, wird nicht nur vom biologisch interessierten Laien, sondern von allen Biologen freudig begrüßt werden. Hier führt der Verf. gewandt und flüssig in ein Gebiet der Symbioseforschung ein, an dessen Erarbeitung er mit zahlreichen Schülern seit 1911 maßgebend beteiligt ist. Diesen eigenen Arbeiten und der Mannigfaltigkeit der Differenzierung entsprechend wird die Endosymbiose der Insekten mit Bakterien und Pilzen bevorzugt behandelt. Die bei Zecken, Milben und Würmern verbreiteten Formen von Endosymbiosen werden unter vergleichenden Aspekten dargestellt. Unter den bei „höheren" Tieren verbreiteten Symbiosen findet lediglich die Leuchtsymbiose der Mollusken, Fische und Tunicaten eine ausführliche Darstellung. Auf die symbiontischen Beziehungen der Wirbeltiere mit Mikroorganismen wird unter mehr physiologischen Gesichtspunkten eingegangen. Da die Endosymbiose der Insekten bisher vorwiegend unter anatomischen und taxonomischen Aspekten bearbeitet worden ist und die physiologischen und biochemischen Beziehungen zwischen Symbionten und Wirtsorganismen in Anbetracht des Formenreichtums noch nahezu unerforscht sind, vermittelt das Büchlein nicht nur einen Überblick, sondern auch eine Fülle von Anregungen für Mikrobiologen und Zoologen.

H. G. SCHLEGEL (Göttingen)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3. — Springer-Verlag OHG Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

Handbuch der Physik · Encyclopedia of Physics

Herausgegeben von S. Flügge, Marburg, Deutschland

54 Bände mit Beiträgen in deutscher, englischer und französischer Sprache

*Im Herbst 1961 wird erscheinen:*

In Gruppe VII

**Atom- und Molekülphysik · Atomic and molecular physics**

(umfaßt die Bände XXXV—XXXVII)

Band XXXVII/2

# Moleküle II · Molecules II

Mit etwa 164 Figuren. Etwa 320 Seiten Gr.-8°. 1961. In englischer Sprache

**Vorbestellpreis gültig bis zum Erscheinen Ganzleinen DM 78,40**

Endgültiger Ladenpreis nach Erscheinen Ganzleinen DM 98,—

Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes gilt der Vorbestellpreis nach Erscheinen des Bandes weiter als Subskriptionspreis bis zum Abschluß des Werkes; jedoch ist jeder Band und Bandteil einzeln käuflich

INHALTSÜBERSICHT

Quantum mechanics of electronic structure of simple molecules. By M. Kotani, K. Ohno and K. Kayama, Tokyo/Japan · The chemical bond and the distribution of electrons in molecules. By J. R. Platt, Chicago, Ill./USA · Sachverzeichnis (Deutsch-Englisch). Subject Index (English-German).

---

# Kern- und Radiochemie

**Grundlagen, praktische Methoden und technische Anwendung**

Von Dr. Roland Lindner,

Lehrstuhl und Institut für Kernchemie der Technischen Hochschule Göteborg/Schweden

Mit 140 Abbildungen. XII, 369 Seiten Gr.-8°. 1961. Ganzleinen DM 49,80

INHALTSÜBERSICHT

Das Atom und der Atomkern · Radioaktivität · Kernreaktionen · Kernkettenreaktionen und Kernreaktoren · Strahlengefährdung und Strahlenschutz · Radioaktivitätsbestimmungen · Übliche Verfahren der Radiochemie · Wichtige Systeme der Radiochemie · Chemische Kerntechnik (Reaktorchemie) · Anwendung von Kernstrahlung und Leitisotopen in Technik und Wissenschaft · Tabellenzusammenstellung. Liste einiger Symbole und Abkürzungen · Literatur · Namen- und Sachverzeichnis.

ZUR INFORMATION

Die Radiochemie hat bisher hauptsächlich zwei Aufgaben erfüllt: Einerseits hat sie entscheidende Beiträge bei der Erforschung der Kernreaktionen geliefert, andererseits vielen Zweigen der Naturwissenschaft, besonders der Chemie, wichtige neue Methoden gegeben, die bald zum festen Bestand der entsprechenden Forschungsrichtungen gehören werden. Neue Aufgaben werden von der Kerntechnik gestellt. Grundlegende chemische Untersuchungen im Zusammenhang mit der wirtschaftlichen Gewinnung der Kernenergie stehen zur Zeit im Vordergrund radiochemischer Forschung. Die hier vorgelegte Monographie bietet eine moderne zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes, wie sie sonst zur Zeit in deutscher Sprache nicht erhältlich ist.

**SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**

Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen
in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von G. Briegleb, F. Cramer, H. Hartmann, H. L. Schläfer

*Vor kurzem erschien:*

# Komplexbildung in Lösung

Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten
gelöster Komplexverbindungen

Von Hans Ludwig Schläfer,
Dr. phil. nat., Privatdozent am Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Mit 76 Abbildungen. X, 348 Seiten Gr.-8°. 1961. Ganzleinen DM 59,60

INHALTSÜBERSICHT

Einleitung und allgemeine Vorbemerkungen · Die Methoden der freien Diffusion und der Dialyse · Methoden zur Untersuchung der Komplexbildung mit Hilfe von Löslichkeitsmessungen · Untersuchungen mit Hilfe von Verteilungsmessungen (Extraktionsmethode) · Potentiometrische Methoden · Polarographische Methoden · Konduktometrische und amperometrische Verfahren · Spektrophotometrische Methoden · Refraktometrische Methoden · Verwendung von Ionenaustauschern für die Untersuchung von Komplexgleichgewichten in Lösung · Verschiedene andere Methoden · Namen- und Sachverzeichnis.

ZUR INFORMATION

In dem vorliegenden Buch wird der Versuch unternommen, die heute zur Verfügung stehenden Methoden zur Untersuchung der in Lösung gebildeten Komplexverbindungen zusammenzustellen und ihren Anwendungsbereich zu beschreiben. Die verschiedenen Verfahren wurden nach dem Gesichtspunkt der jeweils für die Messungen ausgewählten physikalischen Eigenschaft geordnet. Dieses Ordnungsprinzip wurde gewählt, da das vorliegende Buch in erster Linie für den Gebrauch des experimentell arbeitenden Chemikers gedacht ist. Es wurde versucht, die Beschreibung der Verfahren in enger Anlehnung an die entsprechenden Originalarbeiten so ausführlich zu halten, daß das Wesentliche im allgemeinen ohne Studium der Originalliteratur ersichtlich ist. In vielen Fällen ist zur Verdeutlichung im Anschluß an die Darstellung der Methode ein für ihre Anwendung instruktives Beispiel angegeben. Die experimentelle Meßtechnik wird im einzelnen nicht behandelt, da diese Gegenstand zahlreicher monographischer Darstellungen und Handbücher ist.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG